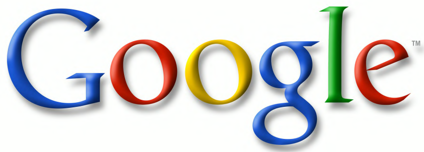
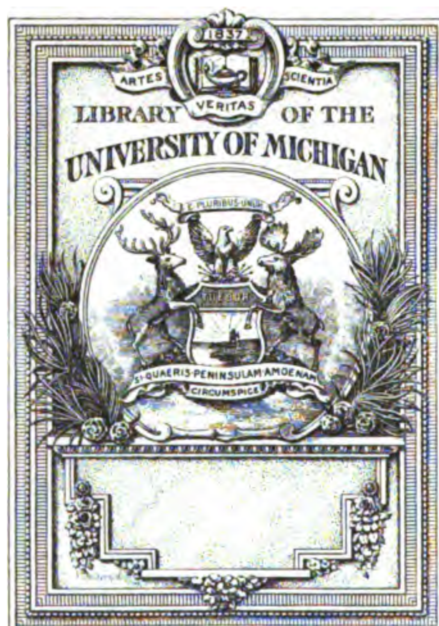

Google


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1865.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1866.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Bohn und Th. Engelbach

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1865.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1866.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet:

Prof. Bohn den Bericht über die auf Temperaturbestimmung, Wärmeerscheinungen, spec. Wärme, spec. Volum, Ausdehnung durch Erwärmung, Gase, Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen, ferner über die auf Fluorescenz, chemische Wirkungen des Lichtes, Wärmevorgänge im Kreise der galvanischen Säule und Thermoelectricität bezüglichen Untersuchungen;

Prof. Engelbach, außer der Zusammenstellung der Litteratur, den Bericht über die anderen Theile der physikalischen Chemie, über allgemeine und unorganische Chemie, über technische Chemie und Krystallographie;

Prof. Will, außer der Redaction des Ganzen, den Bericht über organische Chemie, analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

H. Will.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm. bedeutet : Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. ch. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, E. Kopp, Fr. Leblanc, A. Scheurer-Kestner et A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pharm. „ Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.

Landw. Versuchsstationen bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen. Organ für wissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft; herausgegeben von Fr. Nobbe. — Leipzig.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.

Photograph. Arch. „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet: Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Wien. Anz. „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; unter Mitwirkung von F. Beilstein und R. Fittig herausgegeben von H. Hübner. — Göttingen.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet: Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.



Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte[1]) zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,7
	Al=27,4		C=12		Se=79,4
Antimon	Sb=122	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108
Arsen	As=75		Cu=63,4	Silicium	Si=14 [5])
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=46,4		Si=21 [6])
	Ba=137	Lithium	Li=7		Si=28 [7])
Beryllium	Be=4,7 [2])	Magnesium	Mg=12	Stickstoff	N=14
	Be=7,0 [3])		Mg=24	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,5	Mangan	Mn=27,5		Sr=87,6
	Pb=207		Mn=55	Tantal	Ta=68,8 [8])
Bor	B=11	Molybdän	Mo=48		Ta=172 [9])
Brom	Br=80		Mo=96	Tellur	Te=64
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23		Te=128
	Cd=112	Niobium	Nb=47	Terbium	Tb
Cäsium	Cs=133		Nb=94	Thallium	Tl=204
Calcium	Ca=20	Norium	No	Thorium	Th=57,86 [10])
	Ca=40	Osmium	Os=99,6		Th=115,72 [11])
Cerium	Ce=46		Os=199,2	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Palladium	Pd=53,3		Ti=50
Chrom	Cr=26,1		Pd=106,6	Uran	U=60
	Cr=52,2	Phosphor	P=31	Vanadium	V=68,6
Didym	Di=47,5	Platin	Pt=98,7	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28		Pt=197,4	Wismuth	Bi=210
	Fe=56	Quecksilber	Hg=100	Wolfram	W=92
Erbium	Er		Hg=200		W=184
Fluor	Fl=19	Rhodium	Rh=52,2	Yttrium	Y=34
Gold	Au=197		Rh=104,4	Zink	Zn=32,6
Indium	In=35,9 [4])	Rubidium	Rb=85,4		Zn=65,2
Jod	J=127	Ruthenium	Ru=52,2	Zinn	Sn=59
Iridium	Ir=99	Sauerstoff	O=8		Sn=118
	Ir=198		O=16	Zirkonium	Zr=22,4 [12])
Kalium	K=39,1	Schwefel	S=16		Zr=33,6 [13])
Kobalt	Co=29,4		S=32		Zr=44,8 [14])
	Co=58,8				Zr=89,6 [15])

[1]) Vgl. S. 15 dieses Berichtes. — [2]) Wenn Beryllerde = BeO. — [3]) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [4]) Wenn Indiumoxyd = InO. — [5]) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [6]) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [7]) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [8]) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — [9]) Wenn Tantalsäure = Ta_2O_5. — [10]) Wenn Thorerde = ThO. — [11]) Wenn Thorerde = ThO_2. — [12]) Wenn Zirkonerde = ZrO. — [13]) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — [14]) Wenn Zirkonerde = ZrO_2. — [15]) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallbildung.

F. Kuhlmann (1) hat Seine Studien über Krystallbildung fortgesetzt. Er hatte beobachtet, daſs die Krystallisation von Salzlösungen in dünnen Schichten bei —8 bis 10° andere Figuren [*tableaux cristallisés* (2)] liefert als bei höheren Temperaturen, und schloſs, daſs im ersteren Falle Salze mit gröſserem Wassergehalt entstehen; auch fand Er in der That, daſs der Krystallwassergehalt unorganischer und organischer Substanzen durch Erniedrigung der Temperatur fast beliebig gesteigert werden kann. Es gelang Ihm, krystallisirtes schwefels. Zink mit 71,7 bis 75,5 pC., und schwefels. Eisenoxydul mit 77,1 pC. Wasser zu erhalten (der Formel $RO, SO_3 + 28 HO$ annähernd entsprechend), ferner bei — 15° Alaunkrystalle mit 82,5 pC., salpeters. Blei mit 70,4 pC., salpeters. Kali mit 87,5 pC., Chlornatrium mit 86,4 pC. und salpeters. Natron mit 90,9 pC. Wassergehalt. Die Form dieser Krystalle lieſs sich, da sie bei geringer Temperaturerhöhung schnell zerflossen, nicht bestimmen; Kuhlmann hat sich aber die weitere Verfolgung des Gegenstandes vorbehalten. — Unlösliche Substanzen lassen sich, wie derselbe Forscher in

(1) Compt. rend. LX, 1006; Instit. 1865, 154. — (2) Jahresber. f. 1864, 4.

Krystallbildung.

einer zweiten Abhandlung (1) bespricht, durch Doppelzersetzung in der Weise krystallisirt erhalten, dafs man die eine der zur Umsetzung erforderlichen Substanzen im krystallisirten Zustand mit der andern im gelösten zusammenbringt (2). Kohlens. Kupfer, -Nickel und -Kobalt werden z. B. durch Eintauchen von krystallisirtem kohlens. Natron in die Lösung des entsprechenden Metallsalzes zum Theil amorph, zum Theil krystallisirt abgeschieden; krystallisirtes essigs. Kupfer verwandelt sich in einer Lösung von kiesels. Kali in faseriges sammtglänzendes Kupfersilicat. Kuhlmann beschreibt ferner, wie sich amorphe Substanzen (Chlorsilber) durch Diffusion und Doppelzersetzung in der eigenthümlichen Form ihres natürlichen Vorkommens darstellen lassen, und wie aus krystallisirten unlöslichen Substanzen durch Einwirkung flüssiger Reagentien Pseudomorphosen erhalten werden können; Er theilt endlich einige Beobachtungen über die Ausscheidung krystallisirter Metalle und Metalloïde aus Lösungen mit. Grofse Krystalle von schwefels. Kupfer gingen bei mehrtägigem Liegen in einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium oberflächlich in krystallinisches Schwefelkupfer über, das im Innern von einer Schicht octaëdrischer Kupferkrystalle begrenzt war. Zwischen diesen und dem unveränderten Kern des Krystalls hatten sich hellblaue Würfel (?) des Doppelsalzes $KO, CuO, 2SO_3 + 6HO$ ausgeschieden.

Mikroscopische Beobachtungen über Krystallbildung hat H. Reinsch (3) veröffentlicht.

Künstliche Erzeugung krystallisirter Mineralien.

H. Sainte-Claire Deville und Caron (4) haben Ihre bereits früher besprochenen Methoden (5) zur Nachbildung sauerstoffhaltiger krystallisirter Mineralien, sowie H. Sainte-Claire Deville und Troost (6) die künst-

(1) Compt. rend. LX, 1115; Instit. 1865, 170; Chem. News XII, 86. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 7 ff. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 78. — (4) Ann. ch. phys. [4] V, 104; Chem. Centr. 1865, 865. — (5) Jahresber. f. 1858, 1. — (6) Ann. ch. phys. [4] V, 118; Chem. Centr. 1865, 879.

liche Darstellung hexagonaler Blende und des Greenockits (1) ausführlicher beschrieben.

Krystallographie.

A. Schrauf (2) hat Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Krystallsystemen mit rechtwinkeligen Axen im Allgemeinen und über die Analogieen zwischen dem hexagonalen und rhombischen System insbesondere dargelegt. Bezüglich des letzteren sucht Er an zahlreichen Beispielen die Berechtigung der Annahme nachzuweisen, dafs das hexagonale System nur als eine besondere Combination des rhombischen ($P . \bar{P}\infty$, mit der Bedingung, dafs $\infty P : \infty P = 60^0$) aufzufassen ist. Wir müssen hier ebenso wie bezüglich einer Methode zur Berechnung des Volums und der Oberfläche der Krystalle (3), welche derselbe Forscher beschrieben hat, ferner bezüglich Dessen Berechnungsweise der Zwillingskrystalle (4) auf die Abhandlungen verweisen.

Polymorphismus. Polysymmetrie.

Als polymorph wurden bis jetzt diejenigen Substanzen von gleicher chemischer Natur betrachtet, deren verschiedene Krystallformen sich geometrisch nicht von einander ableiten lassen. A. Scacchi (5) hat nun, von der Beobachtung ausgehend, dafs die beiden Formen einiger dimorpher Körper, obschon scheinbar verschiedenen Krystallsystemen angehörend und von verschiedenen physikalischen Eigenschaften, einander gleichwohl geometrisch so nahe stehen, dafs man dieselben bis auf kleine Winkelunterschiede als gleiche betrachten kann, und indem Er sich weiter auf die von Ihm beobachtete Thatsache (6) stützt, dafs in der Lage der Flächen einer und derselben Form unter besonderen Umständen kleine Aenderungen eintreten können, die Ansicht ausgesprochen, dafs solche Winkeldifferenzen

(1) Jahresber. f. 1861, 4. — (2) Jahrb. Min. 1865, 46. — (3) Wien. Acad. Ber. L (1. Abth.), 509; im Ausz. Instit. 1865, 176. — (4) Wien. Acad. Ber. LI (2. Abth.), 120. — (5) Aus Atti della R. Accademia delle Scienze di Napoli, I in Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVII, 35. — (6) Jahresber. f. 1863, 1.

Polymorphismus. Polysymmetrie.

(von 1° und darüber) nicht dazu berechtigen, eine gegebene Form von einem Krystallsystem auszuschliefsen, welches auf ein bestimmtes Dimensions- und Neigungsverhältnifs der Axen gegründet ist. Er bezeichnet als *Polysymmetrie* die Eigenschaft gewisser Körper, „dieselbe Krystallform mit verschiedenem Symmetriegesetz und verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu haben." Polysymmetrie ist nach Ihm vorhanden, sobald diejenigen Theile eines Krystalls, welche einem bestimmten Symmetriegesetz zufolge gleichartig sind, verschiedene physikalische Eigenschaften annehmen, ohne dafs der geometrische Character sich ändert, wiewohl derselbe dadurch verhüllt werden kann. Die verschiedenen Formen polysymmetrischer Substanzen haben vollkommen analoge Flächen und Spaltungsrichtungen; bei der Umwandlung der einen Form in die andere liegen die analogen Flächen einander parallel. Die Formen wirklich dimorpher Substanzen zeigen keine Beziehung zu einander, bei der Umwandlung der einen Form in die andere liegen die neuen Krystalle regellos gegen die alten. Wirklich dimorphe Substanzen sind nach Scacchi schwefels. Nickel mit 6 Aeq. Wasser, kohlens. Kalk, Zweifach-Schwefeleisen; als polysymmetrische Formen betrachtet Er Orthoklas und Albit; die Glimmerarten; die als Harmotom, Phillipsit und Gismondin bezeichneten Mineralien; Leadhillit und Susannit; Mesotyp und Scolezit; Er bespricht endlich eingehend die verschiedenen polysymmetrischen Formen des schwefels. Kali's, des chroms. Kali's, des zweifach-weins. Strontians mit 5 Aeq. Wasser und des zweifach-traubens. Natrons. — Rammelsberg (1), welcher im Wesentlichen Scacchi's Ansicht beitritt, hat Betrachtungen über den Begriff des Isomorphismus dargelegt und die von Descloizeaux (2) als pseudomorph

(1) Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. XVII, 56. — (2) Jahresber. f. 1863, 789.

bezeichneten mehr oder weniger abweichenden Formen analog zusammengesetzter Körper besprochen, welche theilweise ebenfalls Fälle von Polysymmetrie sind, theilweise aber sich als isomorphe Gestalten ergeben.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

Hjortdahl (1) kommt bei dem Vergleich der Krystallformen einer Zahl von organischen Verbindungen zu dem Schlufs, dafs Isomorphie (wenn man hierunter Gleichheit der krystallographischen Ausbildung *und* Gleichheit der Axenverhältnisse versteht) bei homologen Körpern nicht als allgemeines Gesetz angenommen werden kann, obschon die nicht isomorphen homologen Substanzen bei verschiedenem Krystallsystem meistens unverkennbare Analogieen in ihren Formen zeigen.

Verwitterungsfiguren der Krystalle.

Wenn wasserhaltige Krystalle der Verwitterung unterliegen, so entstehen an einzelnen Punkten der Oberfläche Flecken von regelmäfsiger Form, welche sich allmälig über die Oberfläche verbreiten und in das Innere des Krystalls eindringen. C. Pape (2) hat den Zusammenhang der Form dieser Flecken mit der Krystallform zum Gegenstand einer sorgfältigen Untersuchung gemacht, deren erste Ergebnisse die folgenden sind. Die Bildung der Verwitterungsflecken beginnt bei verschiedenen wasserhaltigen Salzen bei verschiedener Temperatur, bei manchen, wie schwefels. Natron, schwefels. Zink und zum Theil auch Chromalaun, schon bei gewöhnlicher Zimmerwärme, bei den meisten erst in höheren (über 29° liegenden) Wärmegraden, im Allgemeinen aber um so leichter, je gröfser der Wassergehalt der Salze ist. Häufig verwittern verschiedenartige Flächen desselben Krystalls nicht gleichschnell : bei Zinkvitriol die Octaëderflächen z. B. schwieriger als die Säulenflächen, bei unterschwefels. Blei die Flächen des ersten stumpferen Rhomboëders schwieriger

(1) J. pr. Chem. XCIV, 286. — (2) Vorläufige Anzeige in Pogg. Ann. CXXIV, 329; die ausführliche Abhandlung in Pogg. Ann. CXXV, 513; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 207; N. Arch. ph. nat. XXIII, 108.

Verwitterungsfiguren der Krystalle.

als die des Grundrhomboëders. Die oberflächlichen Verwitterungsfiguren erscheinen, wenn die Krystalle unverletzt sind und sorgfältig abgetrocknet wurden, als scharf begrenzte, gewöhnlich sehr regelmäfsig gebildete kreisförmige oder elliptische Flecken. Mit dem Fortschreiten der Verwitterung ins Innere läfst sich bei durchsichtigen und hellen Krystallen der kugelige oder ellipsoïdische Verwitterungskern beobachten, als dessen Durchschnitte mit den Krystallflächen die Flecken zu betrachten sind. Oefters zeigt sich an der Oberfläche im Mittelpunkt der Flecken eine Vertiefung, auch blättert sich der Krystall zuweilen auf, und manchmal erscheinen in Folge von Zerklüftung mit den Flecken untermischt oder auch isolirt parallele Linien in einer der krystallographischen Hauptrichtungen; diese Erscheinungen sind jedoch nur secundär und vielleicht von unregelmäfsiger zu schneller Erhitzung abhängig. Pape setzte voraus, dafs an Krystallen des regulären Systems die Verwitterungsoberfläche wegen der Gleichwerthigkeit der krystallographischen Axen eine Kugel bilden müsse, in dem quadratischen und hexagonalen wegen des abweichenden Werthes der Hauptaxe ein um diese Axe entwickeltes Rotationsellipsoïd, und in dem rhombischen, der drei verschiedenen Axen wegen, ein Ellipsoïd. Die nachstehenden Resultate, welche Pape durch mikrometrische Messung solcher Flecken erhielt, die durch Verwitternlassen verschiedener Salze in einem in der Abhandlung näher beschriebenen, zur Erzeugung beliebiger und constanter Temperaturen geeigneten Luftbade erzeugt waren, haben diese Voraussetzungen bezüglich des regulären, quadratischen und rhombischen, nicht aber bezüglich des hexagonalen Systems bestätigt. — *Reguläres System.* Chromalaun zeigt auf allen Krystallflächen (O . ∞O . ∞O∞ wurden beobachtet) vollkommen kreisförmige Verwitterungsflecken. *Quadratisches System.* Ferrocyankalium (Cfy, 2K + 3HO) zeigt auf der basischen Endfläche Kreise, auf den Octaëderflächen dagegen Ellipsen, deren

grofse Axe den Grundkanten des Octaëders parallel ist, während die kleinen in der durch die Flächennormale und die krystallographische Hauptaxe gehenden Ebene liegt. Messungen waren wegen mangelnder Schärfe der Flecken nicht ausführbar. *Hexagonales System.* Unterschwefels. Bleioxyd, PbO, S_2O_5 + 4HO, von der Combination R . — ½R . 0R verwittert bei 53° auf den Flächen 0R und R, erst bei höherer Temperatur auf denen des stumpferen Rhomboëders. Die Verwitterungsflecken sind auf allen Flächen vollkommene Kreise und bestimmen daher die Verwitterungsoberfläche als Kugel. Da unterschwefels. Kalk und unterschwefels. Strontian (diese verwittern bei 78°), sowie das Doppelsalz von unterschwefels. Strontian und -Bleioxyd dieselbe Erscheinung zeigen, so läfst sich annehmen, dafs hexagonale Krystalle im Allgemeinen sich in Bezug auf Verwitterung wie reguläre verhalten. *Rhombisches System.* Schwefels. Zinkoxyd, ZnO, SO_3, HO + 6HO mit den Flächen P . ∞P . ∞P̆∞ . P̄∞ . P̆∞. Die Verwitterung beginnt bei ungefähr 33° zunächst auf den Prismen, später auf den Octaëder- und Domaflächen; die Flecken sind regelmäfsige Ellipsen, deren grofse Axe auf den Flächen ∞P und ∞P̆∞ der krystallographischen Hauptaxe parallel, auf den Octaëderflächen P zu der durch die Flächennormale und die krystallographische Hauptaxe gehenden Ebene geneigt ist; auf dem Doma P̄∞ ist sie derjenigen Octaëderkante parallel, deren Abstumpfung die Domafläche ist; auf dem Doma P̆∞ steht sie senkrecht zu der abgestumpften Octaëderkante. Aus dem mikrometrisch ermittelten Längenverhältnifs der auf jeder Flächenart bestimmten Fleckenaxen berechnet Pape die Verwitterungsoberfläche (diese als Begrenzung eines im Centrum des Krystalls gebildeten Kerns gedacht) als Ellipsoïd mit den Axen a : b : c = 1,132 : 1 : 1,404, welche der Reihe nach zusammenfallen mit den Krystallaxen A : B : C (Hauptaxe) = 0,9804 : 1 : 0,5631. *Monoklinometrisches System.* Aus zahlreichen Messungen der Flecken an sehr flächen-

Verwitterungsfiguren der Krystalle.

Verwitterungsfiguren der Krystalle.

reichen Krystallen von schwefels. Eisenoxydul, $FeO, SO_3, HO + 6HO$, leitet Pape, unter eingehender Darlegung der angewandten Berechnungsweise, bezüglich welcher wir auf die Abhandlung verweisen, für diese Substanz ein Verwitterungsellipsoïd mit den Axen a : b : c = 1,601 : 1,407 : 1 ab. Bezieht man die Krystallform des Eisenvitriols auf ein rechtwinkeliges rhombisches Axensystem, in der Weise, dafs die senkrechte Verbindungslinie der stumpfen Kanten des Prismas ∞P als Makrodiagonale und die in der Ebene der scharfen Prismenkanten gelegenen Normale der hinteren schiefen Endfläche als Hauptaxe (C) angenommen wird, und die Parameterverhältnisse A : B : C = 0,2795 : 0,3295 : 1 sich ergeben, so fallen die Axen des Verwitterungsellipsoïdes mit diesen Krystallaxen zusammen. Pape schliefst daher, dafs das der Verwitterungsoberfläche entsprechende, mit dem inneren Bau der Krystalle im engsten Zusammenhang stehende Axensystem, welches Er als *chemisches* bezeichnet, auch für die bis jetzt als klinoëdrisch krystallisirend betrachteten Substanzen auf rechtwinkelige Axensysteme hinweise, und dafs dasselbe überhaupt ein geeignetes Mittel abgebe, um über die krystallographische Natur verwitterbarer Substanzen zu entscheiden. — Welche Zusammensetzung die verwitterte Substanz in den einzelnen Fällen hat, und in wiefern die Form der Flecken abhängig sein kann von dem Austritt verschiedener Mengen von Wasser, hat Pape bis jetzt nicht feststellen können. Er vermuthet, dafs bei vollständiger Entwässerung die beiderlei Axen (krystallographische und chemische) bezüglich ihrer Gröfse in umgekehrtem Verhältnifs stehen, und dafs dieses Verhältnifs bei unvollständiger Entwässerung nicht erreicht wird.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes fester Körper bestimmt J. Persoz (1) das Luftvolum, welches durch eine bekannte Gewichtsmenge derselben verdrängt wird. Die Substanzen werden in Glaskolben mit Messingfassung und Hahn oder in mit Glasstöpseln versehenen Glasgefäfsen von bekannter Capacität (in CC.) V gewogen, ein messingener Aufsatz mit einer becherartigen Erweiterung auf das verschlossene Gefäfs aufgeschraubt oder eine ähnliche Vorrichtung von Kautschuk aufgebunden und die becherartige Erweiterung mit Wasser oder einer andern geeigneten Flüssigkeit gefüllt. In diese Erweiterung wird nun eine graduirte Röhre von bekanntem Rauminhalt, die mit derselben Flüssigkeit gefüllt ist, eingesenkt, hierauf durch Oeffnen des Hahns des Glasgefäfses oder durch Lüften des Stöpsels innerhalb des Kautschukverbandes die aufgegossene Flüssigkeit eingelassen und der Luftgehalt des Gefäfses in die graduirte Röhre getrieben; die Messung dieses Volums v (nach CC.) geschieht dann in bekannter Weise. Wenn der zu untersuchende Körper Luft eingeschlossen enthält, so soll diese durch Schütteln des ganzen Apparates ebenfalls in die Röhre getrieben werden. Wurde während der Dauer des Versuchs Gleichförmigkeit der Temperatur gewahrt, so ergiebt sich aus den Beobachtungsdaten die Dichte $D = \frac{P}{V - v}$, in welcher Formel P das Gewicht der angewandten Substanz (in Grm.) bezeichnet. Die von Persoz als Belege mitgetheilten Bestimmungen zeigen, dafs sich mittelst dieser Methode, bei welcher die Anwendung gröfserer Mengen (bis 250 Grm.) der Substanzen zweckmäfsig ist, genaue Resultate erhalten lassen. Bestimmung des spec. Gew. fester Körper.

(1) Compt. rend. LX, 405; J. pharm. [4] I, 287; Zeitschr. anal. Chem. IV, 92; Chem. Centr. 1865, 782; Dingl. pol. J. CLXXV, 446; ausführlicher aus Annales du conservatoire des arts et métiers V, 532 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 367.

Grenzen des flüssigen Zustandes.

P. Kremers (1) hat die Regelmäfsigkeiten besprochen, welche sich ergeben, wenn die Verbindungen erster Ordnung unter Zugrundelegung des von Ihm beschriebenen Körpernetzes (2) in Bezug auf die Temperaturgrenzen des flüssigen Zustandes verglichen werden.

Gröfse der Tropfen und Gasblasen.

F. Guthrie (3) hat Seine Untersuchungen (4) über die Bedingungen, von welchen die Gröfse der Tropfen bei verschiedenen Substanzen abhängig ist, beendigt und die Ergebnisse analoger Studien über Gasblasen mitgetheilt (5). Er macht darauf aufmerksam, dafs durch diese Untersuchungen der Forschung nach der chemischen Constitution von Flüssigkeiten ein neues und fruchtbares Feld eröffnet worden ist.

Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

G. Th. Gerlach (6) hat die üblichen Aräometerscalen einer kritischen Prüfung und Vergleichung mit den entsprechenden specifischen Gewichten unterworfen.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen. Affinität.

W. A. Norton (7) hat Seine theoretischen Betrachtungen über die Molecularwirkungen (8) mit der Erörterung der Electricität, des Magnetismus und der Affinität zum Abschlufs gebracht; E. Martin (9) hat Seine electrochemische Theorie (10), welche von der Annahme zweier verschiedener Electricitäten als materieller imponderabler Substanzen ausgeht, ausführlicher dargelegt. Wir können auf beide Abhandlungen nur hinweisen.

J. Persoz hat in der Absicht, zu einer Verständigung zwischen der dualistischen und der unitaren Theorie beizutragen, neue Forschungen über die Beziehungen zwischen

(1) Pogg. Ann. CXXV, 246. — (2) Jahresber. f. 1863, 18. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 457. — (4) Jahresber. f. 1864, 5. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 22. — (6) Dingl. pol. J. CLXXVI, 444; Zeitschr. anal. Chem. IV, 1; Arch. Pharm. [2] CXXIV, 58. — (7) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 287; XL, 61; XLI, 196; Phil. Mag. [4] XXX, 95, 276; XXXI, 265. — (8) Jahresber. f. 1864, 8. — (9) Compt. rend. LX, 777, 956. — (10) Jahresber. f. 1864, 8.

Affinität.

den physikalischen Eigenschaften und der molecularen Constitution der Verbindungen unternommen (wie es scheint, ohne die Ergebnisse früherer Arbeiten zu berücksichtigen) und einige Seiner allgemeinen Resultate auszugsweise und in Bruchstücken veröffentlicht. Indem wir im Folgenden am passenden Orte darüber berichten, behalten wir uns vor, nach dem Erscheinen der vollständigen Abhandlung ausführlicher auf dieselbe einzugehen. — In einer ersten Mittheilung (1) entwickelt Persoz Seine Ansichten über chemische Verbindung. Er betrachtet dieselbe als den Gesetzen der allgemeinen Anziehung unterworfen und unterscheidet in dem Vorgang selbst zwei Phasen. In der ersten nimmt die Materie bestimmte geometrische Formen an, in der zweiten vereinigen sich unter dem Einflufs schwacher Kräfte die regelmäfsig gestalteten heterogenen materiellen Partikeln in einer wesentlich von ihrem Volumverhältnifs abhängigen Weise. Das für die Gase gültige Gay-Lussac'sche Volumgesetz mufs demnach innerhalb gewisser Grenzen auch auf feste und flüssige Substanzen anwendbar sein. Dafür, dafs die Körper sich immer in einfachem Volumverhältnifs verbinden und dafs demnach die erste Ursache des Verbindungsvorganges in dem Volum, also in einer physikalischen Eigenschaft der Körper liege, führt Persoz die folgenden Beispiele an. Bei der Verbindung von 1 Aeq. wasserfreiem schwefels. Natron (336 CC.) mit 1 Aeq. Constitutionswasser (112 CC.) findet Contraction um ein Viertel, folglich keine Aenderung des Volums statt; einfach gewässertes schwefels. Natron verbindet sich dagegen mit Wasser ohne Contraction. Es beträgt das Volum von

	CC.		CC.		CC.
$NaOSO_3, HO$ =	336	$NaOSO_3, HO$ =	336	$ZnOSO_3, HO$ =	224
6 HO	672	9 HO	1008	6 HO	672
$NaOSO_3, HO + 6 HO$	1008	$NaOSO_3, HO + 9 HO$	1344	$ZnOSO_3, HO + 6 HO$	896
Berechnete Dichte	1,666		1,49		2,00
Gefundene „	1,67		1,48-150		1,999-2,003

(1) Compt. rend. LX, 337, 1236.

Affinität. Auch bei der Bildung wasserhaltiger Verbindungen, in welchen das Wasser nicht als Constitutionswasser enthalten ist, tritt keine Condensation ein (so bei $C_4H_6O_2$ + 6HO; HCy + 3HO). Das Volum der Sauerstoffsalze steht in einem einfachen Verhältnifs zum Volum des in denselben enthaltenen Sauerstoffs.

N. Beketoff (1) hat einige auf Affinität bezügliche allgemeine Gesichtspunkte dargelegt. Er findet, dafs bei analogen Elementen (Metallen; Chlor, Brom und Jod; wahrscheinlich auch bei Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur) das specifisch leichtere im Allgemeinen das specifisch schwerere aus seinen Verbindungen austreibt, wiewohl einzelne Ausnahmen vorkommen (Sn und Pb; Ag und Hg; Cu und Pb) und bei Metallen von nahezu gleichem spec. Gew (Ni und Co; Cd und Cu) die gegenseitige Verdrängung schwer zu bestimmen ist. Für 15 Metalle hat Beketoff diesen Zusammenhang der Verwandtschaftsgröfse mit dem spec. Gew. durch eine Tabelle erläutert, auf welche wir uns beschränken hinzuweisen. — Bezüglich der Stabilität der Verbindungen kömmt derselbe Forscher zu dem Schlufs, dafs diese dann die gröfste ist, wenn die Aequivalente der verbundenen Elemente nahezu gleich und die Elemente selbst chemisch unähnlich sind. Er führt als Beleg für die erstere Bedingung an, dafs von den Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff, Chlor und Jod das Jodsilber (108 : 127) die beständigste ist, und dafs sich hieraus die leichte Umsetzung des Silberoxydes mit Jodkalium, des Chlorsilbers mit Brom- und Jodkalium, des Chlorsilbers mit Kali und die viel schwierigere Zersetzung des Brom- und Jodsilbers durch Kali erklärt. Den scheinbar entgegenstehenden Thatsachen,

(1) In Seiner in russischer Sprache abgefafsten Schrift : Untersuchungen über die Ausscheidung einiger Grundstoffe durch andere. Charkow, 1865. Ein kurzer Auszug derselben findet sich in Zeitschr. Chem. 1865, 376 und hieraus Phil. Mag. [4] XXXI, 306.

dafs z. B. das Silber aus seiner Verbindung mit Jod durch sehr viele Metalle von niedrigerem Aequivalent abgeschieden wird, begegnet Beketoff durch die Annahme, dafs bei sehr hohen Temperaturen die Zersetzungen vielleicht in umgekehrtem Sinne erfolgen. — Verbindungen unähnlicher Elemente (K und Cl) bilden sich nur in wenigen Verhältnissen und unter Entwicklung von Wärme, sie sind in ihren Eigenschaften völlig von ihren Elementen verschieden; chemisch analoge Elemente (Cl und Br) vereinigen sich in mehreren Verhältnissen und meistens ohne Wärmeentwickelung zu unbeständigen Verbindungen, die fast nur die Summe der Eigenschaften der Elemente zeigen. Beketoff glaubt, dafs alle diese Erscheinungen sich aus der mechanischen Wärmetheorie erklären lassen; Er sucht wie Persoz (S. 11) die chemische Affinität auf rein mechanische Ursachen zurückzuführen. Affinität.

N. Beketoff (1) hat ferner Seine Untersuchungen über die reducirende Wirkung, welche Wasserstoff unter verschiedenem Druck auf Lösungen von Metallsalzen übt (2), vervollständigt und analoge Studien über Kohlensäure mitgetheilt. Er überzeugte sich zunächst, indem Er in einer, wie früher angegeben, gebogenen und geschlossenen Röhre Wasserstoff gleichzeitig auf gesättigte und verdünnte Lösungen von schwefels. Silber einwirken liefs, dafs verdünnte Lösungen unter schwächerem Druck reducirt werden als concentrirte (3). Die genauere Bestimmung des erforderlichen Drucks (wobei das ausgezogene eine Ende der Glasröhre als Quecksilbermanometer diente) ergab, dafs eine Lösung von 1 Th. schwefels. Silber in 350 Th. Wasser bei $4^3/_4$ Atmosphären Druck nach mehreren Tagen noch unverändert blieb, bei 6 Atmosphären schwach und erst bei 14 Atmosphären schneller (nach einem Einfluſs des Drucks auf chemische Verwandtschaft.

(1) In der S. 12 angeführten Schrift. — (2) Jahresber. f. 1859, 66. — (3) Jahresber. f. 1860, 21.

Einfluſs des Drucks auf chemische Verwandtschaft.

Tage) theilweise reducirt wurde, während aus einer Lösung von 1 Th. schwefels. Silber in 50 Th. Wasser erst unter einem Druck von 23 Atmosphären eine Abscheidung von Silber erfolgte. Verdünnte Lösungen von salpeters. Kupfer und von Bleisalzen zeigten selbst unter einem Druck von 40 Atmosphären keine Spur von metallischer Fällung. Gegenwart von Platin erleichtert die Reduction; sie findet in diesem Falle bei Kupferlösung nicht nur unter höherem Druck, sondern selbst unter dem gewöhnlichen statt, wenn das Platinblech aus der Lösung hervorragt (die Röhren, welche die Lösung und das Platinblech enthielten, wurden mit Wasserstoff gefüllt und zugeschmolzen); auch aus der Lösung des schwefels. Silbers wurde bei gleicher Behandlung unter gewöhnlichem Druck metallisches Silber auf das Platin gefällt, Bleilösungen erhielten sich dagegen unverändert. — Die auf Kohlensäure bezüglichen Versuche ergaben Folgendes: Eine 12 procentige Lösung von essigs. Kalk, die in einer gebogenen Glasröhre mit Marmor und Salzsäure eingeschlossen wurde, blieb bei 14,5 Atmosphären Druck noch klar, erst bei 27,5 Atmosphären wurde nach einigen Tagen kohlens. Kalk in mikroskopischen kugligen Aggregaten spieſsiger Krystalle abgeschieden; bei einer gesättigten Lösung von essigs. Kalk trat die Fällung mit 28,5 Atmosphären Druck ein. Andererseits wurde Marmor durch verdünnte Essigsäure in zugeschmolzenen Glasröhren nur so lange angegriffen, bis der Druck in der Röhre 17 Atmosphären erreicht hatte; eine Zunahme des Drucks fand dann selbst bei weiterem 8 monatlichem Contact nicht statt. Neutrale verdünnte Chlorcalciumlösung wird durch Kohlensäure unter 45 Atmosphären Druck nicht verändert, Chlorbaryumlösung bei einem Druck von 40, und eine Lösung von essigs. Baryt bei 30 Atmosphären ebensowenig.

Al. Müller (1) hat das Complementär-Colorimeter (2)

(1) J. pr. Chem. XCVI, 340. — (2) Jahresber. f. 1853, 708; f. 1855, 768; f. 1863, 663.

zum Studium der Affinitätswirkungen benutzt. Das mit diesem Hülfsmittel bezüglich der Einwirkung der Essigsäure auf Eisenalaun erhaltene Resultat faſst Müller in den Sätzen zusammen : „A. Die färbende Wirkung der Essigsäure auf Eisenalaunlösung steht nicht im Verhältniſs der Atomgewichte, sondern der Masse. B. Sie steigt nicht einfach proportional der Essigsäuremenge, sondern in einem abnehmenden Verhältniſs.“ — Da jedoch die Färbung des Eisenalauns durch Essigsäure nach Müller nur zum Theil auf der Bildung von essigs. Eisenoxyd, zum Theil auf der von basisch-schwefels. Salz beruht, so beabsichtigt Derselbe nach diesem Vorversuch die Affinitätsstudien unter einfacheren Bedingungen aufzunehmen. Affinitätsgröſse.

P. Kremers (1) hat die Regelmäſsigkeiten erörtert, welche sich für die Grenzen innerhalb deren die Affinität zwischen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod einerseits und den übrigen Grundstoffen andererseits wirksam ist, ergeben, wenn man das von Ihm für die unzerlegten Stoffe gewählte Körpernetz (2) der Betrachtung zu Grunde legt.

Neue umfassende Untersuchungen von Stas über die Atomgewichte einiger Elemente sind uns bis jetzt nur durch eine kurze Notiz (3) bekannt geworden. Stas hat Seine früheren Bestimmungen (4) nach zahlreichen neuen synthetischen und analytischen Methoden hauptsächlich in der Absicht wiederholt, die Zulässigkeit des von Marignac erhobenen Einwandes, es könnten die untersuchten Verbindungen einen Ueberschuſs des einen oder des anderen Bestandtheils enthalten, experimentell zu prüfen. Atomgewichte der Elemente.

(1) Pogg. Ann. CXXIV, 406. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. — (3) Aus Mémoires de l'Académie royale de Belgique t. XXXV in N. Arch. ph. nat. XXIV, 371; die Einleitung, in welcher Stas die Gesichtspunkte darlegt, die Ihn bei Seinen Untersuchungen leiteten und eine Uebersicht der erhaltenen Resultate giebt, findet sich wörtlich in Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 168. — (4) Jahresber. f. 1860, 1.

Atomgewichte der Elemente.

Seine Resultate machen es zweifellos, dafs die Zusammensetzung der sogen. beständigen Verbindungen nicht innerhalb enger Grenzen eine Function der Bedingungen (namentlich der Temperatur und des Drucks) ist, unter welchen sie sich bilden, und dafs daher das Gesetz der chemischen Proportionen nicht etwa nur als ein annäherndes, sondern dafs es als der Ausdruck einer mathematisch scharf zutreffenden Beziehung betrachtet werden mufs. Stas' Bestimmungen ergaben die folgenden Atomgewichte:

bezogen auf Sauerstoff Θ = 16			bezogen auf Wasserstoff H = 1		
Wasserstoff	H =	1,0025	Sauerstoff	Θ =	15,960
Stickstoff	N	14,044		N	14,009
Chlor	Cl	35,457		Cl	35,368
Brom	Br	79,952		Br	79,750
Jod	J	126,850		J	126,533
Kalium	K	39,137		K	39,040
Lithium	Li	7,022		Li	7,004
Natrium	Na	23,043		Na	22,980
Silber	Ag	107,930		Ag	107,660.

Stas betrachtet es hiernach als unbestreitbar, dafs die Atomgewichte der Grundstoffe nicht Multipla derselben Einheit nach ganzen Zahlen sind und dafs die Prout'sche Hypothese grundlos ist. — Marignac (1) theilt diese Ansicht nicht. Er hält es zwar erst dann für möglich, diese Frage mit einiger Wahrscheinlichkeit zu beantworten, wenn die Atomgewichte einer gröfseren Zahl von Grundstoffen mit gleicher Genauigkeit bestimmt sein werden, hebt jedoch hervor, dafs die Annäherung an ganze Zahlen, welche die oben gegebenen Atomgewichte zeigen, nicht eine zufällige sein kann. Die mittlere Abweichung derselben von ganzen Zahlen beträgt 0,103, und wenn das Chlor (als vielleicht einer anderen Gruppe angehörend) ausgeschlossen wird, nur 0,068, während nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung für wirklich irrationale Verhältnisse diese mittlere Abweichung etwa = 0,5 sein müfste. Sollten die künftigen

(1) N. Arch. ph. nat. XXIV, 375; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 201.

Atomgewichte der Elemente.

Atomgewichtsbestimmungen anderer Stoffe eine eben so grofse Annäherung ergeben, so würde nach Marignac daraus allerdings die Existenz einer Grundursache folgen, welche ein rationales multiples Verhältnifs der Atomgewichte veranlafst, und secundärer Ursachen, welche dieses Verhältnifs unerheblich modificiren; es wäre dann das Prout'sche Gesetz mit demselben Rechte wie das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche anzuerkennen.

Kekulé (1), welcher die Prout'sche Hypothese durch die Bestimmungen von Stas für definitiv beseitigt hält, hat Betrachtungen darüber dargelegt, in wiefern dieselbe in Speculationen Stützpunkte finden könnte und in wiefern die Annahme zweier oder mehrerer Grundmaterien, deren Atomgewichte nicht in rationalem Verhältnifs stehen, mit den Thatsachen vereinbar ist.

J. A. R. Newlands (2) hat einige Regelmäfsigkeiten in den Atomgewichten der unzerlegten Stoffe erörtert.

Atom- und Moleculargröfse.

H. Hübner (3) hat Seine Ansichten über die Bedeutung des Volumgesetzes der Gase und Dämpfe entwickelt und insbesondere dargelegt, wie sich ohne Hinzuziehen chemischer Betrachtungen aus diesem Gesetz für die Grundstoffe die Sätze ableiten lassen, dafs 1) das Atom dem kleinsten in Verbindung gehenden spec. Gew. (H als Einheit für specifisches und Atomgewicht gesetzt) gleich ist; 2) das Molecül dem zweifachen Atomgewicht entspricht und 3) die Grundstoffe unter dem Atomgewicht verschiedenen Verbindungswerth haben. Hübner hebt noch hervor, dafs die Werthigkeit der Stoffe von der Wärme abhängig ist und im Allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt.

Kekulé (4) hat erörtert, dafs das chemische Atom und Molecül wenigstens a priori als von den physikalischen

(1) Instit. 1865, 348. — (2) Chem. News XII, 83, 94. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 475. — (4) Compt. rend. LX, 174; Zeitschr. Chem. 1865, 155; J. pr. Chem. XCVI, 4; Chem. Centr. 1865, 442.

Massentheilchen verschieden zu betrachten sind, und dafs daher das Atomgewicht nicht aus der spec. Wärme und das Moleculargewicht nicht aus der Dampfdichte abgeleitet werden könne, sondern dafs die Bestimmung dieser beiden Gröfsen sich auf rein chemische, aus der Zusammensetzung und Metamorphose der Verbindungen geschöpfte Betrachtungen stützen müsse.

Werthigkeit (Atomigkeit).

Auf Betrachtungen über die Werthigkeit (Atomigkeit) der Elemente, welche C. Delavaud (1) mitgetheilt hat, beschränken wir uns, da sie nichts wesentlich Neues enthalten, hinzuweisen. Wir thun dasselbe auch bezüglich einer Abhandlung von V. Kletzinsky (2), welcher die Werthigkeit der Atome und ihre Aneinanderlagerung in Verbindungen durch colorirte Schemata zu veranschaulichen gesucht hat.

Temperaturbestimmung.

P. Volpicelli (3) stellt Formeln auf, nach welchen man aus drei zu verschiedenen Zeitpunkten gemachten Beobachtungen der Temperatur eines Körpers, der mit dem umgebenden Mittel noch nicht im Temperaturgleichgewicht steht, die Temperatur dieses Mittels berechnen kann. Die Formeln sind eine Verallgemeinerung der von Ch. Dufour (4) gegebenen Regel.

Wärmestrahlungsvermögen.

Im vorjährigen Berichte sind S. 19 Beobachtungen von Magnus erwähnt, nach welchen eine nichtleuchtende Gasflamme, die durch Dämpfe von Natron- (Kali-, Lithion- u. a.) Salzen leuchtend geworden ist, viel mehr Wärme ausstrahlt, als im nichtleuchtenden Zustand. In einer späteren Mittheilung (5) hat Magnus diese Angaben be-

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 421. — (2) In Seiner Schrift: Mittheilungen aus dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie. Wien 1865. — (3) Compt. rend. LX, 416. — (4) Jahresber. f. 1864, 17. — (5) Berl. Acad. Ber. 1864, 593.

richtigt. Erneute Versuche zeigten, dafs die durch Natron leuchtende Flamme nicht mehr Wärme ausstrahlt, als die nichtleuchtende, wenn bei der Beobachtung die erforderliche Vorsicht angewandt wird, um alle von festen, nicht zur Flamme gehörigen Theilen ausgehenden Strahlen von der Säule abzuhalten, und dafs demnach die in der Flamme selbst enthaltenen Natrontheilchen zwar genügen, um das Leuchtvermögen derselben zu steigern, auf die Wärmeausstrahlung aber keinen erheblichen Einflufs üben. Magnus fand dieses Ergebnifs neuerdings (1) bei der Untersuchung der Wärmespectra bestätigt. Dieselben sind bei der nichtleuchtenden, sowie der leuchtenden und der durch Natrondämpfe leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners vollkommen gleich, wenn die untersuchten ausstrahlenden Flächen gleiche Gröfse haben; sie fallen zum gröfsten Theil jenseits des Roth. Wärmestrahlungsvermögen.

Bekanntlich tritt eine Temperaturänderung ein, wenn feste, poröse Körper in eine Flüssigkeit eingetaucht werden. Da solches auch stattfindet, wenn z. B. Wasser mit rein ausgewaschenem Flufssande in Berührung kommt, so ist nicht eine chemische Thätigkeit als Ursache der Erwärmung anzusehen. Es ist ferner bekannt, dafs an den Grenzflächen von Flüssigkeiten und an der Oberfläche eingetauchter fester Körper die Flüssigkeit in merklicher Weise verdichtet werden kann. C. G. Jungk (2) stellt nun die Vermuthung auf, die Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche der porösen Körper sei die Ursache der Wärmeerscheinung. Das Gesetz: Jeder Körper wird wärmer oder kälter, je nachdem man an ihm Veränderungen, welche er durch Wärmeverlust, oder Veränderungen, welche er durch Wärmeaufnahme erleidet, in anderer Weise hervorbringt, ist eine Folgerung der mechanischen Wärmetheorie und keine bekannte Erscheinung widerspricht dem- Wärmevorgänge beim Benetzen der Körper.

(1) Berl. Acad. Ber. 1865, 118. — (2) Pogg. Ann. CXXV, 292.

Wärmevorgänge beim Benetzen der Körper.

selben. Hiernach wird Wasser bei einer Temperatur unter 4° (bei welcher das Dichtigkeitsmaximum besteht) durch Druck und Verdichtung kälter, über 4° aber durch die Verdichtung wärmer werden müssen. Wird also Wasser an der Oberfläche der porösen Körper verdichtet, so mufs es hiernach kälter oder wärmer werden, je nachdem es bei einer Temperatur unter oder über 4° mit dem porösen Körper in Berührung kommt. Jungk hat nun durch Beobachtung gefunden, dafs Wasser bei seiner Absorption durch Sand seine Temperatur erniedrigt oder erhöht, je nachdem es vorher unter oder über 4° C. warm ist, dafs Wasser von 0° bei seiner Absorption durch Schnee seine Temperatur erniedrigt, und glaubt hiernach schliefsen zu dürfen, dafs die Wärmevorgänge beim Benetzen poröser Körper als Folge einer Verdichtung des Wassers an der Oberfläche der festen Körper betrachtet werden können. Die eintretenden Temperaturänderungen nahm Er mittelst einer kleinen thermoelectrischen Säule wahr.

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

Damit bei der Erscheinung der Newton'schen Farbenringe ein dunkler Ring in den benachbarten hellen übergehe, ist die Dicke der erzeugenden Schichte nur um ein Viertel einer Wellenlänge zu ändern, oder die Entfernung der zwei diese Schichte begrenzenden spiegelnden Flächen nur um $^1/_4$ λ zu variiren. Nun ist die Wellenlänge des gelben Natronlichtes $\lambda = 0,^{mm}0005888$ und demnach entspricht der halben Ringbreite (von der Mitte eines dunklen bis zur Mitte des nächsten hellen Ringes) eine Dickenänderung von $\frac{1}{6793,5}$ Millimeter. Und da man noch $^1/_{10}$ der ganzen Ringbreite schätzen kann, so ist ein Unterschied von $\frac{1}{33967}$ Millimeter in der Entfernung der zwei spiegelnden Flächen erkennbar. Fizeau hat dieses aufserordentlich empfindliche Mittel zur Messung der Aenderung der Entfernung zweier spiegelnden Flächen in eine Methode ausgebildet, die Ausdehnung starrer Körper durch die Wärme mit ungemeiner Genauigkeit zu ermit-

teln (1). Er hat den Ausdehnungscoëfficienten von englischem Stahl (Huntsman) bei 20° zu 0,00001018 gefunden, ferner gefunden, dafs Steinsalz sich nach allen Richtungen ungefähr dreimal so stark beim Erwärmen ausdehnt als Stahl, Alaun etwas weniger als Stahl, Blende kaum halb so stark als Stahl, Flufsspath aber zweimal so stark. Dolomit dehnt sich, parallel zur krystallographischen Hauptaxe, zweimal so stark aus als Stahl, aber senkrecht zu dieser Axe nur $\frac{1}{2,5}$ mal so stark. Quarz dehnt sich, parallel zur krystallographischen Hauptaxe, ungefähr fünfmal so stark aus, als senkrecht zu derselben (die Ausdehnungscoëfficienten sind bei 10° : 0,00000692 und 0,000001281), Kalkspath zieht sich, in der Richtung senkrecht zur Axe, beim Erwärmen zusammen, aber parallel zur Axe dehnt er sich aus, und zwar ist diese Ausdehnung ungefähr fünfmal so stark als die gleichzeitige Contraction (Ausdehnungscoëfficienten : + 0,000026796 und — 0,000005327). In Richtungen, welche einen Winkel von 24°1′50″ mit der Axe einschliefsen, ändert beim Erwärmen der Kalkspath seine Dimensionen nicht. Im Wesentlichen hat schon Mitscherlich diese Resultate gefunden. In einer neueren Abhandlung hat Fizeau merkwürdige Resultate mitgetheilt (2) über die bei der Erwärmung eintretende Ausdehnung des Diamants und des krystallisirten Kupferoxyduls (von Chessy, Departement Rhône). Diese beiden, dem regelmäfsigen Krystallsysteme angehörigen und ganz aufserordentlich stark das Licht brechenden Körper zeigen nicht nur eine sehr schwache Ausdehnung bei dem Erwärmen, sondern ihr Ausdehnungscoëfficient ist auch mit sinkender Temperatur sehr rasch abnehmend, so dafs man zu glauben

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVI, 429; Pogg. Ann. CXIX, 87 u. 297; ferner Compt. rend. LVIII, 923; Ann. ch. phys. [4] II, 146; Pogg. Ann. CXXIII, 545. — (2) Compt. rend. LX, 1161; Pogg. Ann. CXXVI, 611; Chem. News XII, 27.

Ausdehnung fester Körper durch Erwärmung.

berechtigt ist, dafs diese beiden starren Körper das Phänomen des Dichtigkeitsmaximums zeigen könnten, wie das flüssige Wasser, d. h. dafs ihr anfangs positiver Ausdehnungscoëfficient abnähme, bei einer gewissen Temperatur Null und darauf negativ würde. Die linearen Dimensionen der zwei Körper stellt Fizeau auf Grund Seiner Messungen dar durch die Formel :

$$l_t = l_0 (1 + at + bt^2),$$

worin t die Zahl der Grade von 0° aus, l_0 die Länge des Körpers bei 0° und l_t seine Länge bei t°, a und b aber zwei Constanten bedeuten. Dieselben findet Er :

	a	b
für Diamant . . .	0,00000056248	0,0000000072885
„ Kupferoxydul	— 0,00000009452	+ 0,000000011581.

Hiernach würde das Dichtigkeitsmaximum des Diamants bei — 38°,8, das Dichtigkeitsmaximum des Kupferoxyduls aber bei + 4°,1 liegen, also nahezu bei derselben Temperatur, wie jenes des Wassers.

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

A. Matthiessen (1) hat neue Bestimmungen über die Ausdehnung des Wassers und des Quecksilbers bei Erwärmung gemacht. Zunächst bestimmte Er die lineare Ausdehnung von Glasstäben durch Längenmessung derselben mittelst einer Mikrometerschraube, und fand den linearen Ausdehnungscoëfficienten = 0,00000729. Solche Glasstäbe wurden dann bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100° in Wasser gewogen. Der Gewichtsverlust gab das Gewicht des verdrängten Wassers, das Volum des verdrängten Wassers war aber bekannt, da der Ausdehnungscoëfficient des Glases vorher bestimmt war. Matthiessen glaubt, die Ausdehnung des Wassers zwischen 4° und 32° durch die Formel ausdrücken zu können :

$$V_t = 1 - 0,0000025300\,(t-4) + 0,0000083890\,(t-4)^2 - 0,00000007173\,(t-4)^3$$

zwischen 32° und 100° aber durch :

$$V_t = 0,999695 + 0,0000054724\,t^2 - 0,000000011260\,t^3.$$

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 551; Chem. Soc. J. [2] IV, 30; Zeitschr. Chem. 1866, 219.

Als Einheit ist das Volum bei 4° genommen. Diese Formeln führen zu anderen Resultaten, als Kopp's Formeln, weichen auch von den Resultaten anderer Beobachter ab. Die Tabelle zeigt diefs :

Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung.

Volume des Wassers bei der Temperatur T° :

T	Kopp (1)	Desprets (2)	Pierre (3)	Hagen (4)	Matthiessen
4°	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
10	1,000247	1,000268	1,000271	1,000269	1,000271
15	1,000618	1,000875	1,000850	1,000849	1,000892
20	1,001690	1,001790	1,001717	1,001721	1,001814
30	1,004187	1,004330	1,004195	1,004250	1,004345
40	1,007654	1,007730	1,007686	1,007711	1,007730
50	1,011890	1,012050	1,011989	1,011994	1,011969
60	1,016715	1,016980	1,017248	1,017001	1,016964
70	1,022371	1,022550	1,023064	1,022675	1,022648
80	1,028707	1,028850	1,029486	1,028932	1,028953
90	1,035524	1,035660	1,036421	1,035715	1,035813
100	1,043114	1,043150	1,043777	1,042969	1,043159

Der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers wurde aus Wägungen von reinem Quecksilber in einem Glasröhrchen unter Wasser abgeleitet. Das angewendete Glasrohr hatte den cubischen Ausdehnungscoëfficienten 0,00002566. Für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers fand Matthiessen mit Hülfe der von Ihm ermittelten Volume des Wassers bei verschiedenen Temperaturen in fünf Versuchsreihen : 0,0001815, 0,0001813, 0,0001808, 0,0001808, 0,0001816, im Mittel also 0,0001812, während Regnault' sAngabe 0,00018153 ist. Aus Kopp's Angaben über das Volum des Wassers hätte sich aus Matthiessen's Wägungen der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zu 0,000178 ergeben.

Gustav Schmidt (5) hält es, auch nachdem Ihm die ausführliche Untersuchung von Kopp (6) bekannt

Specifische Wärme.

(1) Jahresber. f. 18⁴⁷/₄₈, 66; f. 1851, 58. — (2) Ann. ch. phys. [1] LXX, 1. — (3) Jahresber. f. 1852, 51. — (4) Abhandl. d. k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin, 1865. — (5) Wien. Acad. Ber. LII (2. Abth.), 417; im Ausz. Wiener acad. Anzeiger 1865, 187; vgl. Jahresber. f. 1864, 59. — (6) Jahresber. f. 1864, 37.

Specifische Wärme. geworden ist, für unzweifelhaft, dafs die Atomwärme der unzerlegten Körper als Producte ganzer Zahlen (Characteristiken, n) mit einem bestimmten Coëfficienten (a) dargestellt werden können. Für die Gase behält Er als Werth von a die Zahl 0,86 bei (1), für die Körper im starren Zustande aber schlägt Er vor entweder 0,8 oder $^{32}/_{30}$ als Werth von a zu nehmen. In der Tabelle sind neben den Stoffen, ihren Symbolen und ihren Aequivalentgewichten, die den zwei Annahmen entsprechenden Characteristiken angemerkt :

	Starre Körper		Gase
	erste Annahme a = 0,8	zweite Annahme a = $^{32}/_{30}$	a = 0,86
Kohlenstoff G = 12*)	n = 2	n = 2	n = 4
Wasserstoff H = 1	n = 3	n = 2	n = 2
Bor B = 10,9	n = 3	n = 2	—
Silicium Si = 28	n = 3	n = 2	n = 6
Sauerstoff Θ = 16	n = 5	n = 4	n = 4
Phosphor P = 31	n = 5	n = 3	n = 6
Fluor Fl = 19	n = 6	n = 4	—
Stickstoff N = 14	n = 7	n = 5	n = 4
Schwefel S = 32	n = 7	n = 5	n = 4
Chlor Cl = 35,5; Brom Br = 80; Jod J = 127	n = 8	n = 6	n = 5
Arsen As = 75; Zinn Sn = 118; Titan Ti = 50	n = 8	n = 6	n = 8
Andere Metalle	n = 8	n = 6	—

*) Früher fand Schmidt die Atomwärme für den starren Zustand des G zu 6 . 0,86 = 5,16 (Jahresber. f. 1864, 60); nach der ersten Annahme wird sie 1,6, nach der zweiten 2,13. B.

Schmidt hat nach Seiner Regel die Atomwärme von 229 starren Verbindungen berechnet, und gefunden, dafs die nach der ersten Annahme (a = 0,8) berechneten Werthe eine durchschnittliche Abweichung von ± 5,05 pC. von den beobachteten Werthen, die nach der zweiten Annahme berechneten eine durchschnittliche Abweichung von ± 5,26 pC. zeigen. Für gasförmige Verbindungen zeigt sich bei 29 berechneten Atomwärmen eine durchschnittliche Abweichung von ± 5,29 pC. Die berechneten Atomwärmen

(1) Jahresber. f. 1864, 59.

gasförmigen Sauerstoffs, Stickstoffs, Chlors zeigen eine Abweichung von -1, $+1$, 0 pC. von der beobachteten, die berechnete Atomwärme des Wasserstoffgases zeigt aber — 50 pC. Abweichung von der beobachteten. Die spec. Wärmen, welche zur Berechnung der Atomwärmen benutzt werden, sind die bei constantem Drucke. Schmidt glaubt, die spec. Wärme bei constantem Volum (c) für die Gase, aus der spec. Wärme bei constantem Druck (c'), nach der Formel : Specifische Wärme.

$$c = c' - \frac{2}{q}$$

berechnen zu können, wo q das Aequivalentgewicht des Gases bedeutet. Die Dichte δ der permanenten und der überhitzten coërcibeln Gase (auf die Dichte der atmosphärischen Luft als Einheit bezogen) soll nach Schmidt mit ihrem Aequivalentgewicht durch die Gleichung :

$$\delta = 0{,}0346832\ q = m \cdot q$$

zusammenhängen, wobei die chemische Formel (zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes q) so zu schreiben sei, dafs das Gasvolum mit jenem von NH_3 oder HCl übereinstimmt. Für 44 Gasarten ist nach jener Formel die Dichte berechnet, und dabei eine durchschnittliche Abweichung von $\pm$ 0,75 pC. gegen die beobachtete Dichte wahrgenommen worden.

Neuerdings (1) betrachtet Schmidt die Zahl 0,034676 als richtigeren Werth von m, und findet, dafs für atmosphärische Luft :

$$c' = 8\,am, \quad c = 2m(4a - 1), \quad \frac{c'}{c} = \frac{4a}{4a - 1},$$

in welchen Ausdrücken der richtigste Werth von a (statt 0,86) = 0,85614 sein soll, oder genau genug $\frac{6}{7}$. Er berechnet das Verhältnifs der zwei spec. Wärmen für die Luft :

$$\frac{c'}{c} = 1{,}4124.$$

(1) Schriftliche Mittheilung vom 22. Februar 1866 an die Redaction des Jahresberichts.

Specifische Wärme.

Carl Pape (1) hat auf Wunsch von F. Neumann die Ergebnisse der Beobachtungen über die spec. Wärme verschiedener, namentlich zusammengesetzter Körper, die von Neumann bereits im Jahre 1834 angestellt wurden, veröffentlicht. Die Beobachtungsmethode und die Weise der Berechnung der Versuche ist schon früher in diesem Berichte mitgetheilt worden (2). Als Mischflüssigkeit ist bei diesen Versuchen zum Theil absoluter Alkohol, gröfstentheils aber, ein zu diesem Zwecke besonders destillirtes Terpentinöl benutzt worden. Die spec. Wärme dieser Flüssigkeiten wurde sorgfältig ermittelt.

Destillirtes Terpentinöl (mit Quarz von der spec. Wärme 0,1883 und mit Anhydrit von der spec. Wärme 0,1854 bestimmt) ergab im Mittel die spec. Wärme 0,4087; absoluter Alkohol (mit denselben festen Körpern bestimmt) im Mittel 0,5748. Pyrop (Wasser als Mischflüssigkeit) hat die spec. Wärme 0,1949.

Substanz	Aequivalentgewicht	Spec. Wärme	Product aus spec. Wärme und Aequivalentgewicht	Mittel der Producte	Nach diesem Mittel berechnete spec. Wärme
		1. Salpeters. Salze.			
$Ba N_2 \Theta_6$	261,0	0,1492	38,94	38,88	0,1490
$Pb N_2 \Theta_6$	331,0	0,1173	38,82		0,1174
$Na N \Theta_3$	85,0	0,2747	23,30		0,2773
$K N \Theta_3$	101,1	0,2343	23,69	23,57	0,2331
$Ag N \Theta_3$	170,0	0,1395	23,72		0,1387
		2. Schwefels. Salze.			
$Na_2 S \Theta_4$	142,0	0,2280	32,38		0,2281
$K_2 S \Theta_4$	174,2	0,1860	32,40	32,39	0,1859
$Mg S \Theta_4$	120,0	0,2165	25,98		—
		3. Chlorverbindungen.			
$NaCl$	58,5	0,2070	12,11		0,2127
KCl	74,6	0,1663	12,41	12,45	0,1669
$AgCl$	143,5	0,0894	12,83		0,0867
NH_4Cl	53,5	0,3908	20,91	20,08	0,3753
$PbCl_2$	278,0	0,0692	19,24		0,0722

(1) Pogg. Ann. CXXVI, 123. — (2) Jahresber. f. 1863, 46; vgl. auch Jahresber. f. 1864, 35.

Specifische Wärme.

Substanz.	Aequivalentgewicht	Spec. Wärme	Product aus spec. Wärme und Aequivalentgewicht
	4. Verschiedene zusammengesetzte Körper.		
K_2CO_3	138,2	0,2046	28,28
$NaBO_2$	65,9	0,2364	15,58
B_2O_3	69,8	0,2341	16,34
K_2CrO_4	194,4	0,1840	35,77
$K_2Cr_2O_7$	294,6	0,1857	54,70
Sb_2O_3	292,0	0,0927	27,07
	5. Einfache Körper.		
As	75,0	0,0822	6,16
Se	79,4	0,0860	6,83

Die das Selen betreffenden Beobachtungen beziehen sich auf die metallähnliche Modification desselben, welche aus der glasigen, geschmolzenen, hervorgeht, wenn man dieselbe bis nahezu 100° erhitzt. Diese Umwandlung des Selens hat Regnault schon vor zehn Jahren gefunden und bekannt gemacht (1); auch Neumann hat sie seiner Zeit beobachtet. — Die hier mitgetheilten Zahlen lehren nichts wesentlich Neues (2).

Kekulé (3) hat Betrachtungen über die spec. Wärme der Körper und ihre Beziehungen zum Atom- und Moleculargewicht dargelegt; L. Meyer (4) hat eine Kritik dieser Betrachtungen gegeben.

Specifisches Volum.

In einer Abhandlung über die physikalische Eigenschaften der Körper im gasförmigen und im flüssigen Zustande untersucht J. A. Groshans (5), ob für die spec. Volume flüssiger Körper (auf ihre Siedetemperaturen unter dem gleichen Drucke von $0^m,76$ bezogen) sich ein so einfaches Gesetz aufstellen lasse, wie für die spec. Volume im Gaszustand, die gleich sein sollen. Er multiplicirt jene

(1) Jahresber. f. 1856, 44. — (2) Vgl. Kopp, Jahresber. f. 1864, 49-55. — (3) Compt. rend. LX, 174; J. pr. Chem. XCVI, 4; Zeitschr. Chem. 1865, 155; Chem. Centr. 1865, 442. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 250. — (5) N. Arch. ph. nat. XXIII, 73.

Specifisches Volum.

spec. Volume der Flüssigkeiten mit $\frac{273}{273+s}$ (wo s die Siedetemperatur bei 0m,76 Druck), und bezeichnet die Producte als reducirte Volume. Er glaubt nun zu finden, dafs für die Körper einer und derselben Gruppe, diese reducirten Volume gleich seien. So z. B. findet Er dieselben, nach den gewählten Einheiten, für Aether ($C_8H_{20}O_2$) (1) = 94,0; für Propionäther ($C_{10}H_{20}O_4$) = 95,3; für Kohlensäureäther ($C_{10}H_{20}O_6$) = 95,3; für Oxaläther ($C_{12}H_{20}O_8$) = 99,5 und für Chlorbutylen ($C_8H_{16}O_2$) = 91,1. Diese Körper werden in eine Gruppe gestellt, weil die vier ersten je 20 H enthalten, der fünfte ein Substitutionsproduct von C_8H_{20} ist, weil also die chemischen Formeln dieser Körper einander ähnlich sind, weil ferner ihre spec. Gew. sowohl für den Dampfzustand, als für den flüssigen Zustand (0m,76 Druck und Siedetemperatur) berechnet, genau im Verhältnifs der Zahl der Atome von C, von H und von O stehen. Sie sind ferner die fünften Körper ihrer homologen Reihen. Auch benzoësaures Methyl ($C_{16}H_{16}O_4$) und salicylsaures Methyl ($C_{16}H_{16}O_6$) sind die fünften Körper ihrer Reihen; ihre reducirten Volume erwartet Groshans gleich zu finden. Sie sind zwar (86,7 und 86,4) unter einander nahezu gleich, aber abweichend von jenen der fünf erst betrachteten Körper; der Unterschied wird der Wirkung der Molecularkräfte zugeschrieben. Im Allgemeinen glaubt Groshans zu finden, dafs die Gleichheit der reducirten Volume sich desto besser zeige, je mehr die chemischen Formeln sich gleichen.

Aus den Dampfdichten berechnet Groshans die Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome (2). Wie Er früher (3) gefunden haben will, dafs Chlor aus 8 Atomen bestehe, so berechnet Er in ähnlicher Weise aus den von Ihm berechneten Dampfdichten von 21 schwe-

(1) In dieser wie in den folgenden Formeln ist H = 1/2. — (2) Jahresber. f. 1863, 34. — (3) Ebendas.

felhaltigen Verbindungen, dafs der Schwefel aus 2 Atomen unbekannter Körper bestehe. Die Rechenergebnisse stimmen sehr wenig mit einander; der Mittelwerth aus den 21 Resultaten für die Zahl der im Schwefel enthaltenen Atome ist 1,89. Die Atomzahl oder das Siedeäquivalent (1) des Broms berechnet Er zu 19,7, das des Jods zu 30,2. Specifisches Volum.

Die Unterschiede der Beobachtungsergebnisse, gegen die von Ihm vermutheten Regelmäfsigkeiten oder Gesetze, schreibt Groshans der Wirkung der Molecularkräfte zu und definirt : „Die Molecularkräfte sind die unbekannten Gesetze (!), welche die physikalischen Eigenschaften der Körper beeinflussen und durch ihre Thätigkeit mehr oder weniger die Wirkung bekannter Gesetze verbergen.“

J. Persoz (2) stellt bezüglich der spec. Volume flüssiger Substanzen die folgenden, zum Theil nicht neuen, zum Theil mit den Resultaten früherer Untersuchungen im Widerspruch stehenden Sätze auf und erläutert dieselben an einzelnen Beispielen. 1) Die Flüssigkeiten haben nur bei ihren Siedepunkten vergleichbare Volume; 2) das Volum des „Aequivalentes“ einer Flüssigkeit ist bei dem Siedepunkt = n . 56 CC.; es ist 3) gleich der Summe der Volume derjenigen Substanzen, welche bei der Bildung der Verbindung mitwirkten, ohne Rücksicht darauf, ob alle Elemente vereinigt blieben oder ein Theil derselben ausgetreten ist. Es beträgt z. B. das Volum :

des Aethyläthers	$C_8H_{10}O_2$	$= C_4H_6O_2 \times 2$	$= 24 \times 56$	= 1344 CC.
der Essigsäure	$C_4H_4O_4$	$= C_4H_4O_2 + O_2 + HO$	$= 14 \times 56$	= 784 CC.
des Essigäthers	$C_8H_8O_4$	$= C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4$	$= 24 \times 56$	= 1844 CC.
des Anilins	$C_{12}H_7N$	$= C_{12}H_6O_2 + NH_3$	$= 24 \times 56$	= 1344 CC.

Doch ist diese dritte Regel nicht ohne Ausnahme, sofern Persoz in einer folgenden Notiz angibt, dafs das Aequivalentvolum des Schwefelkohlenstoffs 394 CC., das seiner Elemente aber nur 280 CC. beträgt.

(1) Jahresber. f. 1863, 33. — (2) Compt. rend. LX, 1014.

Specifisches Volum.

A. v. Semenoff (1) hat die bei Doppelzersetzungen stattfindenden Volumverhältnisse besprochen. Geht man von dem im Allgemeinen wahren Satz aus, dafs den Molecülen im gas- oder dampfförmigen Zustand gleiche Raumerfüllung zukömmt, so ergiebt sich die Consequenz, dafs die die Umsetzungen ausdrückenden chemischen Moleculargleichungen wenigstens für Doppelzersetzungen auch Volumgleichungen sind, d. h. dafs die Summe der Molecularvolume der einwirkenden Körper gleich ist der Summe der Volume der Producte im gas- oder dampfförmigen Zustande. v. Semenoff hat nun, wie früher Mendelejef (2), gefunden, dafs dieser Satz auch auf die Doppelzersetzung flüssiger und fester Körper anwendbar ist, dafs also die Summen der molecularen Volume, bei der gewöhnlichen Temperatur der Beobachtung genommen, vor und nach der Reaction gleich sind, was Er an einer Reihe von Verbindungen auf Grund der für dieselben bekannten spec. Gewichte (nicht ohne einige Willkür in der Berechnung) (3) nachweist. Es ergeben sich z. B. für die

Bildung des salpeters. Baryts :

	NO_2, HO +	$BaHO$	Summe	NO_2, BaO +	H_2O	Summe
Moleculargewicht	63	85,5	—	130,59	18	—
Spec. Gew.	1,552 bei 15°	4,495	—	3,161	1	—
Molecularvolum	40,592	19,021	59,613	41,313	18	59,313.

Bildung des sauren schwefels. Kali's :

	SO_2, H_2O_2 +	KHO	Summe	SO_2, KHO_2 +	H_2O	Summe
Moleculargewicht	98	56	—	136	18	—
Spec. Gew.	1,842	2,100	—	2,163	1	—
Molecularvolum	52,203	27,460	79,663	62,875	18	80,875.

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 115; Bull. soc. chim. [2] III, 332; Chem. Centr. 1865, 1110. Vgl. auch Bull. soc. chim. [2] V, 242. — (2) Jahresber. f. 1858, 29. — (3) Die Molecularvolume sind zuweilen aus dem der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden, in derselben Gleichung aber auch theilweise aus den auf 0° reducirten spec. Gewichten abgeleitet. Für den Aethylalkohol sind bei verschiedenen Berechnungen die Molecularvolume 57,022, 57,629, 58,052 angenommen, für Kalihydrat ebenso 26,728 und 27,460. Bei Anwendung gleichförmiger Werthe ergiebt sich eine weniger genaue, aber immerhin sehr nahe Uebereinstimmung der Summen der Molecularvolume.

v. Semenoff zeigt, daſs durch diesen zwischen den Molecularvolumen bestehenden Zusammenhang ein einfaches Mittel gegeben ist, das Molecularvolum und aus diesem auch das spec. Gew. (Moleculargewicht : Molecularvolum) einer Verbindung zu berechnen. Er zieht endlich den Schluſs, daſs bei Doppelzersetzungen zwar eine Volumänderung während der Reaction stattfinden kann, das Endresultat jedoch in einer einfachen Juxtaposition der Atome ohne merkliche Verdichtung besteht, und daſs daher „der Einfluſs der Wärme bei solchen Umsetzungen als eine innere moleculare Arbeit betrachtet werden kann, die im Augenblick der Einwirkung aufgewandt wird, aber keine bleibenden Distanzveränderungen der Atome zur Folge hat.“

L. Dufour (1) hat Seine Untersuchungen über das Sieden des Wassers fortgesetzt (2) und bestätigt gefunden, daſs die Temperatur, bei welcher das Sieden eintritt, niemals niederer ist, als jene, bei welcher der gesättigte Wasserdampf eine Spannung hat, die gleich dem herrschenden Drucke ist, daſs aber in den meisten Fällen eine merkliche Verzögerung des Siedens stattfindet und dasselbe erst bei höherer Temperatur beginnt. Er hat, theils mit reinem, theils mit etwas (1/2 pC.) angesäuertem Wasser, bei verschiedenen Drucken, die kleiner als eine Atmosphäre waren, Versuche angestellt, wobei das Sieden in Glasgefäſsen stattfand. Wird eine und dieselbe Wassermasse mehrmals hintereinander im selben Glasgefäſse zum Sieden gebracht, so wird bei den späteren Versuchen eine gröſsere Verzögerung des Siedens bemerkt, auch bleibt bei ununterbrochenem Sieden die Verzögerung nicht constant; sie ist etwas geringer in den ersten Augenblicken des Siedens, und das Thermometer steigt — bei constant bleibendem Drucke — mit mehrfachen Schwankungen. Für die Vergleichung der Beobachtungen war es deſshalb Sieden.

(1) N. Arch. ph. nat. XXIV, 5; Ann. ch. phys. [4] VI, 111. —
(2) Die früheren Arbeiten siehe Jahresber. f. 1864, 71; f. 1861, 37.

Sieden. nothwendig, die Temperaturen abzulesen, nachdem in jedem Falle das Sieden dieselbe Zeit hindurch — 10 Minuten — gewährt hatte. Das unverzögerte Sieden konnte stets sofort erreicht werden, wenn man durch galvanische Zersetzung eine kleine Gasentwickelung im Wasser hervorrief (1). Die Versuche lassen kein bestimmtes Gesetz der Verzögerung erkennen, aber Dufour glaubt aussprechen zu dürfen, dafs die Verzögerungen des Siedens bei allen Temperaturen und Drucken stattfinden können und dafs sie im allgemeinen bedeutender sind, wenn geringerer Druck auf der Flüssigkeit lastet, als wenn ein höherer Druck besteht. Er sieht hierin eine weitere Bestätigung der Annahme, dafs die Berührung mit Gasen die Aenderung des Aggregatzustandes begünstigt und erleichtert, und Anwesenheit von Gas im Wasser das rechtzeitige Sieden ermöglichet. Die Gase, so nimmt Dufour an, werden desto leichter und vollständiger aus dem Wasser, von den Wänden u. s. w, an denen sie adhäriren, entweichen, je mehr, bei dem bestehenden Drucke und der vorhandenen Temperatur, ihr Volum wächst. Er berechnet das Volum nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze und findet, dafs die Volumzunahme Anfangs langsam wächst, so lange man bei Drucken, welchen eine normale Siedetemperatur von nahezu 100° entspricht, und bei den zugehörigen Temperaturen verweilt, dafs sie aber sehr rasch zunimmt, wenn man zu immer geringeren Drucken herabgeht. Wenn z. B. der Druck auf 92^{mm} gesunken ist (zugehörige Temperatur 50°), so ist das Volum einer Gasblase, nach der erwähnten Art berechnet, mehr als 7 mal so grofs, als bei 760^{mm} Druck und 100°. Ist von dieser Zunahme des Volums die Leichtigkeit des Entweichens des Gases abhängig, und befördert wirklich die Berührung der Flüssigkeit mit Gas in so hervorragender

(1) Jahresber. f. 1864, 78.

Weise das Sieden, so mufs allerdings die Verzögerung bei niederem Drucke stärker sein, als bei höherem Druck. Auf das Entweichen der Gase aus den Flüssigkeiten haben die Beschaffenheit der Gefäfswände, die eingetauchten festen Körper u. s. w. Einflufs. Sieden.

Dufour hat dann untersucht, ob die Erleichterung des Siedens wesentlich der Anwesenheit von Luft zuzuschreiben ist, oder ob auch andere Gase, bei Ausschlufs von Stickstoff und Sauerstoff diese Wirkung hervorbringen können. Er ersetzte mit Sorgfalt die im Wasser enthaltene Luft durch andere Gase, nämlich successive durch Wasserstoff, durch Kohlensäure, durch Leuchtgas, und liefs die Flüssigkeit in einer Atmosphäre des betreffenden Gases sieden. Er fand, dafs die nämlichen Erscheinungen eintreten, wie beim Sieden in Berührung mit Luft. Die Verzögerungen des Siedens blieben auch der Gröfse nach wesentlich dieselben.

J. Persoz (1) findet die Flüchtigkeit der Körper wesentlich von ihrem spec. Volum beim Siedepunkte abhängig, in der Weise, dafs bei Substanzen, die sich von einander ableiten, mit steigendem spec. Volum der Siedepunkt sich erniedrigt und im Allgemeinen den geringsten Dichten die niedrigsten und den gröfsten die höchsten Siedepunkte entsprechen. Das spec. Vol. der Chlorverbindungen ist z. B. gröfser als das der (weniger flüchtigen) Oxyde, das der Mercaptane gröfser als das der (weniger flüchtigen) Alkohole; das Vol. des Aethylalkohols beträgt beim Siedepunkt 784 CC., das des Mercaptans 952 CC.; das Vol. des Amylalkohols 1568 CC., das des Amylmercaptans 1792 CC. — Von der Regelmäfsigkeit ausgehend, dafs isomere zusammengesetzte Aether gleiche Siedepunkte haben, welche um 122° niedriger liegen als die Summen der Siedepunkte der Säuren und Alkohole, woraus sie entstanden sind, schliefst Persoz, Beziehungen zwischen spec. Volum und Siedepunkt

(1) Compt. rend. LX, 1126.

dafs allgemein der Siedepunkt einer in Folge einer einfachen Reaction (diese ist nicht näher präcisirt) direct entstandenen Verbindung gleich ist der Summe der Siedepunkte der beiden Componenten minus 122°. Bei Verbindungen, welche in Folge secundärer Reactionen entstehen (wie Persoz von den Haloïdverbindungen der Alkoholradicale annimmt), beträgt jener Unterschied 122 ± n . 7. Persoz glaubt, dafs sich nach dieser Regel nicht nur der Siedepunkt einer Verbindung aus jenen der erzeugenden Körper im freien Zustand und umgekehrt berechnen läfst, sondern dafs dieselbe auch Aufschlufs über die Molecularconstitution der Verbindungen liefert. Die gewöhnliche Betrachtungsweise des Kohlensäureäthers und des Nitrobenzols erscheint Ihm z. B. nach derselben nicht zulässig.

Fractionirte Condensation von Dämpfen.

Zur Scheidung gemengter flüchtiger Substanzen von naheliegenden Siedepunkten läfst C. M. Warren (1) die Dämpfe aus dem Siedegefäfse in eine aufsteigende, in einem Oelbade von genau regulirbarer Temperatur enthaltene Spiralröhre treten, so dafs nur Dämpfe von einer bestimmten Temperatur aus derselben in den Kühlapparat und nach der Verdichtung in den Recipienten gelangen, während die minder flüchtigen Substanzen verdichtet in das Siedegefäfs wieder zurückfliefsen. Warren hat den Apparat, welchen Er für diese Anwendung der fractionirten Condensation zweckmäfsig fand, sowie das Verfahren selbst (das bedeutende Mengen des Rohmaterials voraussetzt) ausführlich beschrieben und durch Abbildungen verdeutlicht.

Bestimmung des spec. Gewichts von Dämpfen.

J. A. Wanklyn (2) hat die Nachtheile, welche bei der Bestimmung von Dampfdichten die Anwendung hoher, beträchtlich über dem Siedepunkt der zu untersuchenden

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 327; Chem. News XII, 85, 97, 110; gekürzt in Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 51; Zeitschr. anal. Chem. IV, 242; im Auszug und ohne Abbildung Zeitschr. Chem. I, 446. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 89; Chem. News XI, 138, 155; J. pr. Chem. XCIV, 269; Chem. Centr. 1865, 918.

Substanzen liegender Temperaturen hat und die Vorzüge des von Ihm und Playfair (1) beschriebenen Verfahrens der Dampfdichtebestimmung besprochen.

Berechnung von Gas- und Dampf-volumen.

A. W. Williamson (2) macht darauf aufmerksam, dafs es bei dem Vergleich und der Berechnung von Gas- und Dampfvolumen Bequemlichkeit gewähre, von dem Gramm als Gewichtseinheit auszugehen. Das Normalvolum (H = 1 Grm. = 1 Vol.; Θ = 16 Grm. = 1 Vol.) entspricht dann 11,19 Liter bei 0° und 760mm (3). — A. W. Hofmann (4) wählt dagegen, um von den abstracten Zahlen, welche die auf Wasserstoff bezogenen specifischen Gewichte der Gase ausdrücken, mit Leichtigkeit zu dem absoluten Gewicht überzugehen, das Liter als Volumeinheit, und das Gewicht eines Liters Wasserstoff = 0,0896 Grm. unter der Bezeichnung *Krith* als Gewichtseinheit. Es ist demnach bei 0° und 760mm :

1 Liter	Wasserstoff	=	1	Krith
1 „	Chlor	=	35,5	Krithe
1 „	Phosphorgas	= 31 × 2 =	62	„
1 „	Chlorwasserstoff	= 36,5 : 2 =	18,25	„

Abnorme Dampf-dichten.

Nach A. Wurtz (5) zeigt auch das bromwasserstoffsaure Amylen (Θ_5H_{10}, HBr) im Dampfzustand bei niedrigeren Temperaturen das Verhalten einer atomistischen, bei höheren das einer molecularen Verbindung (6). Die berechnete Dampfdichte desselben beträgt für eine Condensation auf 4 Vol. 5,24, für eine Condensation auf 8 Vol. 2,62. Folgende Dichten wurden beobachtet (das specifische Gewicht der durch wiederholte Destillation im leeren Raum gereinigten Verbindung betrug 1,227 bei 0°; unter einem

(1) Jahresber. f. 1861, 22. — (2) Phil. Mag. [4] XXIX, 188. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 16. — (4) In Seiner Schrift : Einleitung in die moderne Chemie, Braunschweig 1866, 141; ferner Chem. Centr. 1866, 185. — (5) Compt. rend. LX, 728; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 314; Zeitschr. Chem. 1865, 390; Chem. Centr. 1865, 602. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1864, 18.

Abnorme Dampfdichten.

Druck von 762mm wurde der corrigirte Siedepunkt 113° gefunden) :

Corr. Temp.	Dampfdichte	Corr. Temp.	Dampfdichte	Corr. Temp.	Dampfdichte
153°	5,37	185°,5	5,12	236°,5	3,83
158,8	5,18	193 ,2	4,84	248	3,30
160,5	5,32	195 ,2	4,66	262 ,5	3,09
165	5,14	205 ,2	4,39	272	3,11
171,2	5,16	215	4,12	295	3,19
173,1	5,18	225	4,69	305 ,3	3,19
182,3	5,15		3,68	314	2,98
				319 ,2	2,68
				360	2,61.

Die Dichte nimmt demnach von 153°, wo sie der normalen Condensation entspricht, bis 185° langsam ab, sehr schnell von 193° bis 250° und abermals langsam von 250° bis 360°, bei welcher Temperatur sie 8 Vol. beträgt und daher in Wirklichkeit einem Gemenge von gleichen Volumen Amylendampf und Bromwasserstoff zukommt (bei der Abkühlung wird die Verbindung bis auf eine Spur von zurückbleibendem Bromwasserstoff regenerirt; es betrug dieser Rest im letzten Versuch in einem 257 CC. fassenden Kolben 5,8 CC. gemessen bei 8° und 755mm Druck). Es läſst sich aus diesem langsamen Zerfallen der Schluſs ziehen, daſs eben so wie einerseits in homogenen Dämpfen eine Tendenz zur Zersetzung bei solchen Temperaturen wahrgenommen wird, bei welchen die Verbindung im Ganzen noch nicht zerfällt, andererseits kleine Mengen zersetzbarer Dämpfe, in einem gröſseren Volum von Zersetzungsproducten vertheilt, der für den reinen Dampf ausreichenden Zersetzungstemperatur widerstehen können. Bromwasserstoff und Amylen müssen sich ferner nach dem angegebenen Verhalten bei 150° vollständig vereinigen; bei 314°, wo der Dampf aus 13,8 Volumproc. Bromhydrat und 86,2 Volumproc. eines Gemenges von Bromwasserstoff und Amylen besteht, wird eine nur diesem Verhältniſs entsprechende Vereinigung und folglich auch Wärmeentwickelung statt haben (1). — Wurtz hat bei diesen Bestim-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 82 ff.

mungen die Beobachtung gemacht, dafs der Betrag der Zersetzung des Dampfes für eine und dieselbe Temperatur je nach der Dauer der Wärmewirkung verschieden ist : bei raschem Erhitzen auf 225° betrug die Dampfdichte 4,69, nach 10 Minuten langer Einwirkung dieser Temperatur dagegen nur 3,68. Wurtz erklärt diesen Einflufs durch die zur Leistung chemischer Arbeit nöthige Zufuhr einer äquivalenten Wärmemenge, und leitet aus demselben den in den obenstehenden Beobachtungen ersichtlichen Mangel an Regelmäfsigkeit in der Abnahme der Dampfdichte ab. Abnorme Dampfdichten.

H. Sainte-Claire Deville (1) hält die Folgerungen von Wurtz nicht für genügend begründet. Insbesondere hebt Er hervor, dafs eine wirkliche Dampfdichte innerhalb nicht zu enger Temperaturgrenzen constant sein müsse, insofern dann erst der unveränderliche Ausdehnungscoëfficient ($a = 0,00367$) erreicht sei und die Formel $D = \frac{p}{V(1 + at)}$ anwendbar werde. In den Beobachtungen von Wurtz lasse die beständig abnehmende Dichte mit gleichem Rechte wie auf Zersetzung, auch auf einen veränderlichen Ausdehnungscoëfficienten schliefsen, wie er dem Essigsäuredampf, dem Schwefeldampf und der Kohlensäure bei niedrigeren Temperaturen zukommt. Auch hält es Deville für nothwendig, die Richtigkeit der Annahme von Wurtz, dafs die in hoher Temperatur getrennten Bestandtheile des bromwasserstoffsauren Amylens sich in der Kälte wieder vereinigen, durch den Versuch (Erhitzen der beiden Substanzen auf 250° oder 300° und Erkaltenlassen) zu beweisen.

Potter (2) bemüht sich nachzuweisen, dafs eine im Jahre 1849 von J. H. Alexander (3) aufgestellte Formel zur Berechnung der Tension des Wasserdampfes aus der Temperatur, auch für andere Dämpfe zulässig sei. Die Spannkraft der Dämpfe.

(1) Compt. rend. LX, 828; Chem. Centr. 1865, 604. — (2) Phil. Mag. [4] XXIX, 98. — (3) Jahresber. f. 1847/48, 95.

Formel ist p = (a + bt); a und b sind die Constanten. Aus je zwei von Regnault's Angaben werden diese berechnet, dann für verschiedene Werthe von t die Tensionen p nach der Formel ausgerechnet. Nach Potter's Ansicht findet zwischen den beobachteten und den berechneten Tensionen eine befriedigende Uebereinstimmung statt; diese Ansicht wird aber gewifs nicht allgemein getheilt werden.

T. R. Edmonds (1) macht weitläufige Speculationen über Formeln, welche die Spannkraft des gesättigten Dampfes als Function der Temperatur darstellen sollen, und bemüht sich (2), durch eine neue Formel das Gesetz der Veränderung der Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfs auszudrücken.

Gase. J. Persoz (3) findet den Satz, dafs gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Zahl gleich grofser fester Partikeln enthalten, unzulässig. Er gelangt zu dieser Folgerung, indem Er von der Annahme ausgeht, dafs in dem flüssigen Wasser Sauerstoff und Wasserstoff gleiche Räume einnehmen, und dafs daher (das Aequivalent des Sauerstoffs = 100 Grm. oder 70 Liter, das des Wasserstoffs = 12,5 Grm. oder 140 Liter gesetzt) das Aequivalent des Sauerstoffs und Wasserstoffs im flüssigen Zustand ungefähr 56 CC. erfüllt, welches Volum nach Ihm auch dem Stickstoff und Kohlenstoff in organischen Verbindungen beizulegen ist. Gasförmiger Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten demnach in 1 Aequivalent, also in ungleichen Volumen, 56 CC. feste Materie, Chlor, Brom und Jod dagegen nach Seiner Berechnung 336 CC.

J. Loschmidt (4) kommt bei Betrachtungen über das Volum der Atome zu dem Ergebnifs, dafs der Durchmesser eines Luftmolecüls annähernd 1 Milliontel des Millimeters beträgt. Diese Dimension betrachtet Er daher als

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 169. — (2) Phil. Mag. [4] XXX, 1. — (3) Compt. rend. LX, 1014. — (4) Wien. Acad. Ber. LII (2. Abth.), 395.

das passendste Längenmaſs für das Gebiet der Atome und Molecüle.

H. W. Schröder van der Kolk hat Studien über die Gase veröffentlicht (1), von deren Ergebniſs hier jedoch nur wenig mitgetheilt werden kann. Nach der mechanischen Wärmetheorie ist für alle Körper Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit der Gase.

$$pv = RT,$$

wo p den Druck, v das Volum und T die absolute Temperatur bezeichnet. R ist im Allgemeinen eine veränderliche, von Temperatur und Druck abhängige Gröſse; bei den ideellen Gasen ist aber R eine Constante. Für einige Gase, namentlich für Wasserstoff, Luft, Kohlensäure und Stickstoff, sucht nun Schröder van der Kolk den Werth von R nach Regnault's Bestimmungen zu ermitteln; Er findet bei Wasserstoff denselben von der Temperatur unabhängig, während er bei den anderen genannten Gasen nicht nur vom Drucke, sondern auch von der Temperatur abhängt. Empirische Formeln werden zur Berechnung von R aufgestellt. Diese Formeln werden benutzt, um den Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Volum der Gase zu untersuchen. Nach Gay-Lussac stehen die Volume von Gasen, welche sich mit einander verbinden, in einfachem Verhältniſs, woraus folgt, daſs das nämliche zwischen den Atomgewichten und Dichtigkeiten stattfindet. Vergleicht man jedoch die von Regnault bei 0° und 0,76m Druck bestimmten Dichtigkeiten, so ergiebt sich das Verhältniſs weniger genau, als daſs die Abweichung durch die Ungenauigkeit der Beobachtungen erklärt werden dürfte. Vergleicht man aber, mit Hülfe der erwähnten empirischen Formeln, die Gase bei niederem Druck und höherer Temperatur, — also in Zuständen, die von dem ideellen Gaszustande weniger weit entfernt sind, so ergiebt sich eine bessere Uebereinstimmung mit dem Gesetze, und

(1) Pogg. Ann. CXXVI, 333; Phil. Mag. [4] XXXI, 124, 181.

Schröder van der Kolk glaubt, dafs sich mit voller Sicherheit schliefsen lasse, das Gesetz der Volume von Gay-Lussac sei genau gültig, und aus den Atomgewichten lasse sich also das Verhältnifs der Dichtigkeiten für den (ideellen) Grenzzustand der Gase ableiten.

Spec. Wärme der Gase. Eine weitere Anwendung Seiner Formeln macht Schröder van der Kolk zur Berechnung des Unterschieds der specifischen Wärme bei constantem Drucke und bei constantem Volum. Er findet diesen Unterschied für Wasserstoff bei den überschriebenen Drucken :

	$0^m,76$	1^m	2^m
$c_1 - c =$	1,00075	1,00098	1,00188.

Diese Differenz nimmt also für Wasserstoff mit dem Drucke zu, mufs dagegen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Regnault'schen Versuche als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden; demnach mufs sich c_1 oder c oder es müssen sich beide ungleich mit dem Drucke ändern.

Für Luft wird $c_1 - c$ bei verschiedenem Druck und verschiedenen Temperaturen folgendermafsen gefunden :

	$0^m,76$	1^m	2^m
-87^0	0,070390	0,070683	0,071878
4^0	0,069470	0,069605	0,070182
100^0	0,069435	0,069512	0,069890.

Die Differenz nimmt also für Luft bei steigender Temperatur und bei steigendem Drucke ab. Es berechnet sich als Grenzwerth derselben die Zahl 0,069328.

Für Kohlensäure wird $c_1 - c$ bei den Temperaturen 3^0 und 100^0 berechnet und es findet sich :

	$0^m,76$	1^m	2^m
3^0	0,04654	0,04677	0,04850
100^0	0,04572	0,04602	0,04699.

Als Grenzwerth ergiebt sich für die Kohlensäure die Zahl 0,045468.

Bei Luft und Kohlensäure verändern sich entweder c oder c_1 oder beide mit Druck und Temperatur.

P. Blaserna (1) hat versucht, aus Angaben Regnault's die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft bei der Temperatur 100° zu berechnen. Es bezeichne φ und φ' die Volume einer gewissen Gasmasse, wenn dieselbe unter dem Normaldruck von 1^m Quecksilber steht und die Temperaturen 0° und T° hat; v und v′ die Volume unter dem Drucke p bei den Temperaturen 0° und T°. Die Zusammendrückbarkeit des Gases bei den Temperaturen 0° und T° wird alsdann gemessen durch: Zusammendrückbarkeit der Gase.

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{\varphi}{v} = \varDelta_p \text{ und } \frac{1}{p} \cdot \frac{\varphi'}{v'} = D_p.$$

Befolgte das Gas genau das Mariotte'sche Gesetz, so wären $\varDelta_p$ und D_p beide gleich 1. Bezeichnen nun α_p und α die Ausdehnungscoëfficienten des Gases bei den constant bleibenden Drucken p und 1, so ist

$$\frac{v'}{v} = 1 + \alpha_p T \text{ und } \frac{\varphi'}{\varphi} = 1 + \alpha T, \text{ und hieraus:}$$

$$D_p = \frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha_p T} \varDelta_p.$$

Blaserna nimmt nun empirische Formeln an, welche Regnault's Beobachtungen der Zusammendrückbarkeit für eine Temperatur nahe bei 0° und des Ausdehnungscoëfficienten bei verschiedenen, constant bleibenden Drucken darstellen und berechnet mit Hülfe dieser Formeln die Zusammendrückbarkeit bei T° oder D_p. Es giebt dafür einen Ausdruck von drei Gliedern und hat numerische Werthe desselben für Kohlensäure und Luft gerechnet, die in der folgenden Tabelle angegeben sind. Aufser Blaserna's Zahlen sind noch die auf Regnault's Versuche gegründeten, reciproken Zusammendrückbarkeiten angeführt, welche sich auf die zugeschriebenen niederen Temperaturen beziehen.

(1) Aus Giornale di Scienza naturali ed economiche, Vol. I, Palermo 1866 in Pogg. Ann. CXXVI, 594; Ann. ch. phys. [4] V, 123.

Zusammendrückbarkeit der Gase.

$\frac{\varphi}{v}$	Werth von $\frac{p}{1} \cdot \frac{v}{\varphi}$ für				
	Kohlensäure		Atmosphärische Luft		Wasserstoff
	bei 3°,25	bei 100°	bei 4°,75	bei 100°	bei 6°
1	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
5	0,96576	0,98701	0,99589	0,99959	1,00282
10	0,92262	0,97128	0,99162	0,99919	1,00561
15	0,87918	0,95595	0,98832	0,99894	1,00931
20	0,83527	0,94118	0,98599	0,99879	0,01344

Aus der bekannten Zusammendrückbarkeit eines Gases kann dessen „Ausdehnungscoëfficient bei constantem Volum" berechnet werden, d. h. die Zunahme der Spannkraft des Gases, welche eintritt, wenn man dasselbe um 1° erwärmt, das Volum aber ungeändert läfst. Indem Blaserna diese Berechnung in Formel setzt, findet er, dafs die mittleren Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Druck und bei constantem Volum für das Temperaturintervall von 0° bis T° nur dann einander gleich sein können, wenn das Gas bei T° genau das Mariotte'sche Gesetz befolgt. Umgekehrt kann man daraus, dafs jene zwei Ausdehnungscoëfficienten verschieden sind, den Schlufs ziehen, dafs das Gas bei der höheren Temperatur, die bei Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten gedient hat, nicht strenge das Mariotte'sche Gesetz erfüllt. Da nun Regnault aus Seinen zwischen 0° und 100° angestellten Versuchen geschlossen hat, der Ausdehnungscoëfficient der Luft bei constantem Druck sei 0,003665, hingegen bei constantem Volum sei er 0,003670, so sagt Blaserna, dafs die atmosphärische Luft auch bei 100° noch nicht genau das Mariotte'sche Gesetz erfüllen könne. Die Tabelle läfst die kleinen Abweichungen erkennen; eine von Regnault selbst vorgeschlagene empirische Formel für $1 + 100\ \alpha_p$ konnte Blaserna zu Seinem Zwecke nicht gebrauchen, da aus ihr die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze bei 100° sehr klein, und zwar manchmal mit positiven, manchmal mit negativen Differenzen sich berechnen, was zu der

Annahme führen würde, die ganze Abweichung rühre nur von Beobachtungsfehlern her; für vorstehende Berechnung ist defshalb eine andere empirische Formel gewählt worden. Graphische Darstellung Seiner Rechenergebnisse zu Hülfe nehmend, findet Blaserna, dafs das Verhalten der Kohlensäure hinsichtlich der Zusammendrückbarkeit bei 100° zwischen das desselben Gases bei 3,25° und das der Luft bei 4,75° fällt, aber, seinem Charakter nach, sich schon dem Verhalten der permanenten Gase (Sauerstoff, Stickstoff, Luft) anschliefst. Er findet ferner den Schlufs gerechtfertigt, dafs die Kohlensäure sich vielleicht schon bei 200° wie Luft bei 0° betragen müsse und nur für eine noch höhere Temperatur genau dem Mariotte'schen Gesetze folgen könne. Er findet es ferner wahrscheinlich, dafs die Luft bei hohen Temperaturen, vielleicht schon bei 200°, das Verhalten des Wasserstoffs zeige, Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze nach entgegengesetzter Richtung eintrete, oder dafs sie nach Regnault's Ausdruck „mehr als vollkommenes Gas" sei. Blaserna findet weiter, dafs die Zusammendrückbarkeit eines abgekühlten und verdünnten Gases nicht identisch sei mit der Zusammendrückbarkeit des erwärmten und verdichteten Gases, das genau gleiche Dichtigkeit hat, dafs also die Zusammendrückbarkeit des Gases nicht eine blofse Molecularfunction ist, da doch in beiden Fällen, der gleichen Dichte wegen, die Molecüle gleich weit von einander abstehen. Zusammendrückbarkeit der Gase.

In einer vorläufigen Mittheilung macht G. F. Ansell(1) darauf aufmerksam, dafs Gase langsam durch Caoutchouc diffundiren, während sie bekanntlich schnell durch Platten aus unglasirtem Porcellan diffundiren. Er kittete eine unglasirte Porcellanplatte sorgfältig dicht mitten in eine Glasröhre, verschlofs deren eines Ende mit einer Caoutchoucplatte, liefs aber das andere ganz offen. Als durch Diffusion der Gase.

(1) Chem. News XI, 269; Chem. Centr. 1866, 111.

die Caoutchoucplatte hindurch Gas in die Röhre diffundirte, so verweilte dasselbe zwischen der Caoutchouc- und der Porcellanplatte und äufserte grofsen Druck in diesem Raume, obgleich das andere Ende der Röhre ganz frei in die Atmosphäre sich öffnete. Steinkohlengas zeigte die Erscheinung in sehr hohem Grade. Die Ursache könne vielleicht, meint Ansell, darin zu suchen sein, dafs es zwei Arten desselben Gases (z. B. Grubengases) gäbe, von welchen die eine Caoutchouc durchdringt, aber nicht Porcellan, und die andere Art sich umgekehrt verhält.

Absorption von Gasen und Dämpfen.

John Hunter (1) hat die Absorption von Gasen durch ausgeglühte, unter Quecksilber gelöschte Holzkohle gemessen. Von allen untersuchten Holzkohlen absorbirte die aus Cocosnufs gewonnene am Besten. In der nachfolgenden Tabelle geben die Zahlen hinter den Namen der Gase an, wieviel auf 0° und 760mm Druck reducirte Volume Gas ein Volum Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt, und zwar beziehen sich die Zahlen der ersten Columne auf Cocofsnufs-, die der zweiten auf Campeschenholzkohle, die der dritten auf Kohle von vegetabilischem Elfenbein. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus verschiedenen Versuchsergebnissen :

Ammoniak . . .	171,7	—	130,1	Stickoxydul . . .	70,5	—	—
Cyan	107,5	—	—	Phosphorwasserstoff	69,1	27,5	—
Stickoxyd . . .	86,3	—	—	Kohlensäure . . .	67,7	—	—
Chlormethyl . .	76,4	—	—	Kohlenoxyd . . .	21,2	—	—
Methyläther . .	76,2	89,8	64,7	Sauerstoff	17,9	10,07	—
Oelbildendes Gas .	74,7	—	—				

Die Versuche über die Absorption von Phosphorwasserstoffgas und von Sauerstoff stimmen schlecht unter einander; beim Sauerstoff soll die wahrscheinliche Ursache in der Bildung von Kohlensäure, die stark absorbirt wird, zu suchen sein.

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 116; Zeitschr. Chem. 1865, 318.

Absorption von Gasen und Dämpfen.

Hunter (1) hat ferner das Absorptionsvermögen von Cocosnuſskohle für einige Dämpfe bestimmt. Die zu verdampfende Substanz wurde in Glaskügelchen eingeschlossen in eine mit warmem Quecksilber gefüllte graduirte Röhre gebracht, welche in einer Quecksilberwanne aufgestellt und deren oberer Theil mit einem Glasgefäſs umgeben war, in welches zur Erhitzung der Röhre die Dämpfe von siedendem Amylalkohol (127-131°) oder von Terpentinöl (158-161°) eingeleitet wurden. Nach der vollständigen Verdampfung der zu dem Versuch bestimmten Flüssigkeit wurden die Temperatur, der Druck und das Volum des Dampfes abgelesen, die bei Luftabschluſs zum Glühen erhitzte Kohle in das Quecksilber getaucht und dann in die Röhre aufsteigen gelassen. Die Absorption der Dämpfe erfolgt viel schneller als die der Gase und erfordert im Allgemeinen nicht über eine Stunde Zeit; das Volum des Gases, sowie Temperatur und Druck wurden nach Beendigung derselben abermals notirt. In der folgenden Tabelle sind Hunter's Resultate auszugsweise zusammengestellt. Es bezeichnet V die Zahl der Volume des Dampfes, welche durch 1 Volum Cocosnuſskohle absorbirt wurden, T das Mittel der Temperaturen zu Anfang und am Ende des Versuchs, P den Druck beim Beginn und P' den bei der Beendigung der Absorption.

	V	T	P	P'		V	T	P	P'
			MM.	MM.				MM.	MM.
Wasser	43,8	127,5	629,1	623,5	Benzol	58,7	129,0	660,6	645,6
"	23,7	158,8	692,3	694,3	Aether	54,3	159,0	686,6	683,6
Schwefelkohlenstoff	91,2	157,8	658,1	658,6	"	68,3	127,8	664,4	660,8
"	117,2	100,0	671,0	671,2	"	87,0	100,0	648,1	643,4
Holzgeist	60,5	158,8	685,0	683,8	Chloroform	20,8	158,6	657,5	660,2
"	126,6	127,7	681,3	662,9	"	29,5	100,0	646,7	650,7
"	150,7	100,0	663,3	651,6	Essigsäure	83,1	158,7	684,4	675,9
"	153,4	90,6	707,6	708,6					
Amylalkohol	27,8	159,1	688,9	690,4	Ammoniak	21,9	126,2	661,0	655,4
Aethylalkohol	83,4	158,7	665,2	663,1	Kohlensäure	16,6	126,5	683,0	686,9
"	110,8	126,5	664,6	644,3					
"	141,1	100,0	653,8	652,3					
"	145,8	89,5	707,2	710,2					

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 285 mit Abbildung des angewandten Apparates; Zeitschr. Chem. 1866, 122.

Wärmevorgänge bei Verbindungen.

N. Beketoff (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Wärmewirkung T, welche bei chemischen Reactionen wahrgenommen wird, sich aus der bei der Verbindung entwickelten Wärme X und der zur Aenderung des Volums verbrauchten Wärme B zusammensetzt, so dafs demnach T = X + B. Da T direct bestimmbar ist und B durch Berechnung gefunden werden kann, so ergiebt sich der Werth X durch Differenz; nur die so erhaltenen Werthe sind nach Beketoff vergleichbar. Er berechnet B unter der Voraussetzung, „dafs die Elemente in den Verbindungen gleiche Volumina einnahmen" aus der Formel :

$$B = \frac{V - 2v}{2v \cdot d} C + \frac{V - 2v'}{2v \cdot d'} C',$$

in welcher V das Atomvolum der Verbindung, v und v' die Atomvolume, d und d' die cubischen Ausdehnungscoëfficienten, C und C' die specifischen Wärmen der Elemente bezeichnen, und findet für einige Verbindungen die folgenden Werthe (unter v ist das Atomvolum des Metalls, unter v' das des Haloïdes, unter T die gesammte Verbindungswärme nach Favre und Silbermann gegeben):

	V	v	v'	T	B	T — B	d und d'	
KCl	37,4	45,4	26,7	+ 100960	+ 17183	83777	Ag	= 0,00005978
AgCl	26,0	10,35	26,7	34800	— 30651	65451	Br	0,001264
AgBr	29,6	10,35	26,7	25618	— 41861	77479	J	0,000856
AgJ	42,7	10,35	25,5	18651	— 107757	126408	Cl	0,0018
							K	0,000248.

Der cubische Ausdehnungscoëfficient ist nach Beketoff bei einigen Gruppen von Metallen (Pb, Fe, Ag; — Sn oder Zn, Cd, Cu) umgekehrt proportional der Anzahl der Atome in der Einheit des Volums (d. h. dem spec. Gew. : Aequivalent, letzteres für Al = 13,5; für Fe = 28; für Pb = 103,5 gesetzt), oder direct proportional dem Würfel ihrer Entfernungen.

(1) In der S. 12 angeführten Schrift.

Berthelot beabsichtigt, die Wärmevorgänge zu studiren, welche bei der Bildung und bei der Zersetzung organischer Verbindungen auftreten. Er kündigt fünf Abhandlungen an, von denen (1865) drei erschienen sind. Die erste (1) handelt von den allgemeinen Grundsätzen in Bezug auf die bei den chemischen Vorgängen entwickelte Wärme; die zweite (2) von der Wärmeentwickelung oder Wärmeverzehrung bei der Bildung der vorzüglichsten organischen Verbindungen, insbesondere bei den Reactionen der Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Körper; die dritte Abhandlung (3) giebt die Anwendung der Resultate der zweiten auf die thierische Wärme. Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Hauptgrundlage der Berthelot'schen Untersuchungen ist das Princip der Aequivalenz zwischen Wärme und chemischen Aenderungen, welches eine Anwendung des Princips der Aequivalenz zwischen Wärme und mechanischer Arbeit, hier speciell Moleculararbeit, und des Lehrsatzes von der Erhaltung der lebendigen Kraft ist. Das Ergebnifs dieser Anwendung bezeichnet Berthelot als den allgemeinen Lehrsatz der Thermochemie, und formulirt ihn, wie folgt:

Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne dafs dabei äufsere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangszustande und dem Endzustande des Systems ab, ist aber dieselbe, welches auch die Art und die Folge der Zwischenzustände sein mag.

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 292. — (2) Ann. ch. phys. [4] VI, 329; Compt. rend. LX, 485, 527; J. pharm. [4] I, 245; Chem. Centr. 1865, 433; Chem. News XI, 170, 182. — (3) Ann. ch. phys. [4] VI, 442.

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Dieser Grundsatz wird zunächst a priori als eine Folgerung der mechanischen Wärmetheorie aufgestellt, aber zugleich darauf hingewiesen, dafs die Consequenzen desselben durch alle die zahlreichen und mannigfaltigen Erfahrungen im Gebiete der Thermochemie bewahrheitet werden. Defshalb betrachtet Berthelot auch die Annahme, von welcher er ausgeht, dafs nämlich zwischen der bei einer chemischen Umwandlung entwickelten oder absorbirten Wärmemenge und der Summe der zur Hervorbringung der umgekehrten Umwandlung erforderlichen Moleculararbeiten Aequivalenz bestehe, als experimentell bewiesen.

Eine der besonderen Folgerungen aus dem Principe ist z. B., dafs wenn ein Körper A bei der Verbindung mit einem Körper B Wärme entwickelt und dann die Verbindung A B an einen dritten Körper C den Bestandtheil A abtritt, um die neue Verbindung A C zu bilden, die bei der letzteren Reaction entwickelte Wärmemenge geringer ist, als jene, welche bei der directen Vereinigung des Körpers A mit dem Körper C entstehen würde. Die Differenz ist gleich der bei der directen Entstehung der Verbindung A B entwickelten Wärme.

Die Verbindungswärme ist nicht hinlänglich durch die chemische Gleichung der Verbindung definirt, sondern hängt auch von dem physikalischen Zustande der unverbundenen Körper ab, wird hauptsächlich beeinflufst durch die etwaigen Aggregatsänderungen der Körper, durch die auftretenden äufseren mechanischen Wirkungen und die stattfindenden Temperaturänderungen.

Der Einflufs der Aggregatsänderung wird an dem Beispiele der Salmiakbildung dargelegt. Wenn Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas sich direct zu festem Salmiak bei gewöhnlicher Temperatur verbinden, so werden für 1 Aeq. Salz (53,5 Grm.) ungefähr 42000 Wärmeeinheiten entwickelt; findet die Vereinigung in Gegenwart einer zur Auflösung des Salmiaks hinreichenden Menge Wasser statt, so werden nur 38500 Wärmeeinheiten entwickelt; nur

30000, wenn das Ammoniakgas allein lange vorher in einer großen Menge Wassers gelöst war, und nur 22000, wenn die Chlorwasserstoffsäure vorher in Wasser gelöst war. Wenn endlich die beiden Gase vorher einzeln in Wasser gelöst waren und in Wasser gelöst bleibender Salmiak entsteht, so werden nur 13500 Wärmeeinheiten entbunden. Noch andere Zahlen würden erhalten, wenn die zu Flüssigkeiten condensirten Gase sich verbänden, oder eines der Gase im Voraus an der Oberfläche eines porösen Körpers verdichtet wäre. Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Aeufsere mechanische Wirkungen treten am Deutlichsten in jenen Fällen auf, wo sich zwei Körper mit Explosion verbinden. Aber sie sind auch in anderen Fällen vorhanden. Jedesmal wird eine der geleisteten äufseren mechanischen Arbeit äquivalente Wärmemenge weniger entwickelt, als ohne Leistung jener Arbeit geschieht.

Der Einflufs der Temperatur auf die entwickelten Wärmemengen offenbart sich in der allgemeinen Formel, die zur Berechnung der thermochemischen Wirkungen bei verschiedenen Temperaturen benutzt wurde. — Das System der noch unverbundenen Körper werde durch Aufnahme von U Wärmeeinheiten, ohne dafs es eine chemische Aenderung erfährt, von der Temperatur t auf die höhere T gebracht. Dann trete die Verbindung ein und Q_T bezeichne die dabei entstehende Wärmemenge. Die entstandene Verbindung werde nun, ohne dafs sie eine chemische Aenderung erfährt, von der Temperatur T auf die Temperatur t durch Entziehung von V Wärmeeinheiten abgekühlt. Bezeichnet endlich Q_t die Anzahl Wärmeeinheiten, welche entbunden werden, wenn sich die Körper bei der Temperatur t chemisch verbinden, so folgt aus dem schon erwähnten allgemeinen Lehrsatze der Thermochemie, dafs

$$Q_t = Q_T - U + V \text{ oder } Q_T = Q_t + U - V.$$

Die Wärmemenge U, durch welche die Körper vor ihrer Verbindung, ohne chemische Veränderungen zu erleiden, von t bis T erwärmt werden, schliefst die Wärme

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

ein, welche bei den etwa stattfindenden Aggregatsänderungen absorbirt wird; ähnlich ist in der zur Abkühlung der Verbindung zu entziehenden Wärmemenge V auch die enthalten, welche bei allenfallsigem Uebergange der Verbindung aus dem einen in den anderen Aggregatzustand entbunden wird. Berthelot bezieht alle Bestimmungen auf die Aequivalentgewichte. Die *Schmelzwärme des Atoms* ist das Product aus dem Aequivalentgewicht in die Schmelzwärme der Gewichtseinheit, wie sie in den Lehrbüchern der Physik angegeben ist. Gerade so ist die *Verdampfungswärme des Atoms* (*bei gegebenem Drucke*) zu berechnen. Aehnlich ist die *specifische Wärme des Atoms* zu verstehen.

Ist das Temperaturintervall T — t so gewählt, dafs keiner der unverbundenen Körper und keiner der nach der chemischen Reaction bestehenden Körper eine Aggregatsänderung erfährt, so kann die Verbindungswärme nach der Formel

$$Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t)$$

berechnet werden, wo Σc die Summe der specifischen Wärme des Atoms der unverbundenen Körper bedeutet und Σc_1 das gleiche für die verbundenen Körper angiebt.

Kommen in dem Temperaturintervall T — t Aggregatsänderungen vor, so wird die Formel für Q_T etwas complicirter. f und φ bezeichne die Schmelzwärme und die Verdampfungswärme des Atoms der Körper vor der chemischen Reaction und f' und φ' dieselben Gröfsen nach der Reaction, dann ist

$$Q_T = Q_t + (\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t) + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

Hierbei bedeutet Σf die Summe $f_1 + f_2 + \ldots$ der Schmelzwärmen des Atoms aller vor der Reaction schmelzenden Körper. Da sich die specifische Wärme des Atoms mit der Temperatur merklich ändern kann, so ist, wenn diefs innerhalb des Intervalls T — t eintritt, das Intervall in kleinere zu zerlegen, innerhalb welcher die spec. Wärme als constant angesehen werden mag, und statt des Ausdruckes $(\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t)$ ist dann eine Summe ähnlicher

zu nehmen, worin T—t durch die entsprechenden kleineren Temperaturintervalle ersetzt ist und die zugehörigen spec. Wärmen in den ersten Factor eingesetzt werden. Ist die bei der chemischen Reaction entwickelte Wärme sehr grofs oder begnügt man sich mit einer Annäherung, so kann das Glied $(\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t)$ weggelassen werden und man erhält: Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

$$Q_T = Q_t + \Sigma f + \Sigma \varphi - \Sigma f' - \Sigma \varphi'.$$

Ferner sind in vielen Fällen nur die Verdampfungswärmen $\Sigma \varphi$ und $\Sigma \varphi'$ von merklichem Einflufs. Nun sind, wie Berthelot aus Angaben Regnault's u. Anderer ableitet, im Mittel 8000 Wärmeeinheiten erforderlich, um 1 Aeq. eines Körpers in 4 Volume seines Dampfes zu verwandeln. Die Zahl 8000 ist eine mittlere, aus Beobachtungsdaten, von denen die extremen unter den mitgetheilten 10900 (Verdampfungswärme eines Atoms Essigäthers) und 6000 (Verdampfungswärme eines Atoms schwefliger Säure S^2O^4) sind. Nimmt man jene Mittelzahl an, so wird die Formel für Q_T, wenn beim Uebergange von der Temperatur t auf T n Körper des anfänglichen Systems und n' des schliefslichen (der Verbindungen) gasförmig werden:

$$Q_T = Q_t + (n - n') \, 8000.$$

Die wesentlichste Vereinfachung tritt ein, wenn die Körper vor und nach der Verbindung gasförmig sind. Dann fehlen die zweiten Glieder mit den Schmelz- und Verdampfungswärmen und der Unterschied der bei den verschiedenen Temperaturen bei der Verbindung entwickelten Wärme beträgt nunmehr $(\Sigma c - \Sigma c_1)(T - t)$. — Bei einer hinreichend hohen Temperatur können alle Gase als vollkommene angesehen werden. Auf bekannte Thatsachen sich stützend macht Berthelot die Annahme, die specifischen Wärmen der einfachen Gase (wenn sie dem vollkommenen Gaszustande schon hinreichend nahe stehen) seien, auf gleiche Volume bezogen, einander gleich und die specifische Wärme eines, dem vollkommenen Gaszustande nahe stehenden, zusammengesetzten Gases, sei gleich der

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Summe der specifischen Wärme seiner Bestandtheile. Nach dieser Annahme wird also $\Sigma c = \Sigma c_1$ und es ergiebt sich sonach, dafs, wenn nur erst eine gewisse Temperatur überschritten ist, *die Verbindungswärme von der Temperatur unabhängig* wird. — Die auf den Grenzzustand der vollkommenen Gase bezogenen Verbindungswärmen sind also, da sie von physikalischen Verhältnissen unabhängig sind, streng miteinander vergleichbar.

Dieselbe Unabhängigkeit wäre, nach Berthelot's Vermuthung, bei einer sehr tiefen Temperatur, etwa bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes der mechanischen Wärmetheorie (bei —273° C.), vorhanden. Diefs setzt voraus, dafs bei dieser tiefen Temperatur alle Körper den festen Aggregatzustand besitzen, dafs die specifische Wärme des Atoms aller einfachen Körper unter einander gleich, die der Verbindungen aber gleich der Summe der specifischen Wärmen ihrer Elemente sind. Auf einen jener Grenzzustände der Körper mufs man die in den Versuchen unter verschiedenen Umständen gefundenen Verbindungswärmen zu reduciren versuchen, wenn man danach die chemischen Verwandtschaften beurtheilen will. Doch können analoge Reactionen, welche Körper von gleicher chemischer Function ausüben, auch dann vergleichbar sein, wenn die Reactionen unter besonderen, aber immer denselben Bedingungen stattfinden. Diefs trifft z. B. für die Bildung löslicher Salze aus löslichen Basen und löslichen Säuren zu, wenn die unverbundenen Substanzen in verdünnten Lösungen zusammengebracht werden (Hess, Andrews, Favre und Silbermann). Berthelot berechnet auf Grund seiner Betrachtungen einige *Verbrennungstemperaturen.* In Anbetracht der hohen Temperaturen bringt er die Verbindungswärme des Atoms und die specifischen Wärmen für den Grenzzustand vollkommener Gasigkeit in Rechnung. Er findet, dafs die Verbrennungstemperatur, d. i. der Ueberschufs der Temperatur des Verbrennungsproductes über die Anfangstemperatur der Be-

standtheile (wenn bei dieser letzteren Temperatur die verbrennenden Körper schon annähernd genug den vollkommenen Gaszustand hatten) folgende Zahlenwerthe besitzt: Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Verbrennung von	Verbrennungstemperatur
Kohlenoxyd mit Sauerstoff	6600°
Kohlenoxyd mit atm. Luft	3000
Wasserstoff mit Sauerstoff	5700
Wasserstoff mit atm. Luft	2600.

Die Rechnungen würden sich etwas modificiren, wenn man annähme, dafs bei der Verbrennungstemperatur die Verbindung theilweise durch Dissociation zerfallen sei.

Die bei der Bildung einer organischen Verbindung entstehende Wärme berechnet Berthelot aus der Verbrennungswärme der Verbindung und aus der Verbrennungswärme ihrer Bestandtheile. Der Unterschied zwischen der Zahl der Wärmeeinheiten, welche bei Verbrennung der Bestandtheile für sich und jener, welche bei Verbrennung der Verbindung erzeugt wird, giebt die Zahl von Wärmeeinheiten, die bei der Vereinigung der Bestandtheile zu der betrachteten Verbindung entwickelt wird. Diese Wärmemenge ist genau proportional der Arbeit, welche für die entgegengesetzte Umwandlung (Zerlegung der Verbindung) erforderlich ist; sie ist unabhängig von den verschiedenen Weisen, in welchen die Umwandlung vor sich gehen kann, und von den secundären Reactionen, die dabei auftreten können. Wird z. B. ein Aequivalent Sumpfgas zu Kohlensäure und zu Wasser verbrannt, so werden dadurch 210000 Wärmeeinheiten erzeugt; werden aber die entsprechenden Mengen Kohlenstoff direct zu Kohlensäure und Wasserstoff direct zu Wasser verbrannt, so entstehen 232000 Wärmeeinheiten. Die überschüssigen 22000 Wärmeeinheiten stellen die Wärmemenge dar, welche erzeugt wird, wenn auf irgend welche Art Kohlenstoff und Wasserstoff sich zu einem Aequivalente Sumpfgas vereinigen.

Berthelot findet, dafs bei der Bildung der successiven Glieder einer chemischen Verbindungsreihe durch

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

methodische Oxydation (wobei die Verbindungen alle dieselbe Anzahl von Kohlenwasserstoffäquivalenten enthalten) die entwickelte Wärmemenge merklich proportional sei der Zahl der aufgenommenen Sauerstoffäquivalente.

Beispiele :

Methodische Oxydation des Aethylalkohols :

					Wärmeeinheiten
1. Stufe	:	Aldehyd,	$C^4H^6O^2 + O^2 = C^4H^4O^2 + H^2O^2$	entwickelt	54000
2.	„	Essigsäure,	$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + H^2O^2$	„	111000
3.	„	Angaben fehlen.			
4.	„				
5.	„	Oxalsäure,	$C^4H^6O^2 + O^{10} = C^4H^2O^8 + 2\,H^2O^2$	„	267000

Darnach kämen auf O^2 im ersten Falle 54000, im zweiten Falle 55000, im letzten Falle 53000 Wärmeeinheiten.

Methodische Oxydation des Sumpfgases :

					Wärmeeinheiten
1. Stufe	:	Methylalkohol,	$C^2H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$	entwickelt	40000
2.	„	unbekannt.			
3.	„	Ameisensäure,	$C^2H^4 + O^6 = C^2H^2O^4 + H^2O^2$	„	114000

Im ersten Falle kommen auf O^2 40000 Wärmeeinheiten, im letzten Falle 38000.

Die Entstehung freien Wassers bei der Oxydation scheint ohne Einfluſs auf die Wärmemenge. Die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von O^2 ist aber merklich anders in der Aethylreihe, als in der Methylreihe.

Wärmeentwickelung bei Aufnahme der gleichen Menge Sauerstoff durch die successiven Glieder einer homologen Reihe; — Aufnahme von O^4 :

							Wärmeeinheiten
Methylalkohol	$C^2H^4O^2$	wird zu	Ameisensäure	$C^2H^2O^4$	und	entwickelt	74000
Aethylalkohol	$C^4H^6O^2$	„ „	Essigsäure	$C^4H^4O^4$	„	„	111000
Amylalkohol	$C^{10}H^{12}O^2$	„ „	Valeriansäure	$C^{10}H^{10}O^4$	„	„	131000
Cetylalkohol	$C^{32}H^{34}O^4$	„ „	Palmitinsäure	$C^{32}H^{32}O^4$	„	„	180000

Da nach dem Hauptsatze der Thermochemie bei den Reductionen genau so viel Wärme absorbirt wird, als bei den Oxydationen sich entwickelt, so gelten die dargelegten Relationen auch für die umgekehrten Processe der Reduction durch Wasserstoff.

Die vorhergehenden Zahlen beziehen sich auf eine theoretische Oxydation durch freien Sauerstoff. Wird der Sauerstoff aber erst aus einer Verbindung ausgeschieden, so wird bei dieser Art der Oxydation so viel Wärme weniger (oder mehr) entwickelt, als bei der Bildung jener Verbindung aus freiem Sauerstoffe, und demjenigen, was aus derselben nach geschehener Oxydation geworden ist, entwickelt (oder absorbirt) wurde. Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Für je O^2, die eine Verbindung aus Salpetersäure unter Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff aufnimmt, werden 13800 Wärmeeinheiten *weniger* entwickelt, als bei Aufnahme von 2 Aequivalenten freien Sauerstoffes geschähe. Bei der Aufnahme von je O^2 aus salpetriger Säure, unter deren Reduction zu Stickoxyd, werden 13200 Wärmeeinheiten *mehr* erzeugt, als bei Aufnahme von 2 Aequivalenten freien Sauerstoffs geschähe. Die salpetrige Säure entsteht nämlich aus Stickoxyd und freiem Sauerstoff unter Absorption von Wärme, und die Salpetersäure aus Stickoxyd und freiem Sauerstoff unter Entwickelung von Wärme. Die Oxydation durch verdünnte unterchlorige Säure in Gegenwart von vielem Wasser entwickelt für O^2 13100 Wärmeeinheiten *mehr* als die Oxydation durch freien Sauerstoff. Die Oxydation durch verdünnte Chlorsäure, in Gegenwart von Wasser, entwickelt für O^2 23600 Wärmeeinheiten *mehr*, als die Oxydation durch freien Sauerstoff. Die Oxydation durch concentrirte Schwefelsäure mit Bildung gasförmiger schwefliger Säure, entwickelt für O^2 48700 Wärmeeinheiten *weniger*, als die Oxydation durch freien Sauerstoff. Die Oxydation durch verdünntes salpetersaures Silberoxyd mit Bildung von Salpetersäure und metallischem Silber, entwickelt 24000 Wärmeeinheiten *weniger*, als die Oxydation durch freien Sauerstoff. Eine Oxydation durch Sauerstoff, der im Voraus in Platinschwamm condensirt ist, wird *weniger* Wärme erzeugen, als die Oxydation durch freien Sauerstoff. Die entwickelte Wärmemenge ist aber dieselbe, wenn der

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Sauerstoff sich im Augenblicke der Reaction mit Bildung einer flüssigen Verbindung condensirt. — Auf die Vorgänge der Reduction sind dieselben Betrachtungen anwendbar. Als Beispiel sei erwähnt, dafs bei der Reduction einer organischen Verbindung durch wässerige Jodwasserstoffsäure 14000 Wärmeeinheiten *weniger*, hingegen bei der Reduction durch gasförmige Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur 4400 Wärmeeinheiten *mehr* entwickelt werden für jedes Aequivalent Wasserstoff, als bei der Reduction durch freien Wasserstoff. Bei 200° bringt die gasförmige Jodwasserstoffsäure merklich dieselbe thermische Wirkung hervor, als der freie Wasserstoff.

Berthelot findet, dafs der mittlere Unterschied in der Verbrennungswärme eines Aequivalentes homologer Körper (der Alkohole, der Aether und der Fettsäuren mit hohem Aequivalent) für je C^2H^2 ungefähr 157000 Wärmeeinheiten beträgt. Bei der Verbrennung von $C^2 + H^2$ entstehen 163000 Wärmeeinheiten; es wird also geschlossen, dafs der Eintritt von C^2H^2 in eine Substanz, wodurch die homologe gebildet wird, in der Mehrzahl der Fälle mit der geringen Wärmeentwickelung von nur 6000 Wärmeeinheiten statthabe.

Aus der Vergleichung der Verbrennungswärme isomerer Körper folgert Berthelot, dafs eine Wärmeentwickelung stattfindet : 1) wenn mehrere identische Molecüle sich vereinigen, um ein zusammengesetzteres Molecül zu bilden (Polymerie); wenn eine unvollständige Verbindung sich in eine weniger unvollständige verwandelt, d. h. in eine solche, deren Sättigungscapacität geringer ist (Kenomerie); 3) wenn eine secundäre Verbindung sich in eine unitäre umwandelt (Metamerie); 4) wenn eine gegebene Verbindung sich in einen isomeren Körper verwandelt, dessen Verbindungszustand ein innigerer und dessen relative Stabilität gröfser ist (Metamerie und Isomerie im eigentlichen Sinne). In fast allen Fällen sind diese

Wärmeentwickelungen von einer Vermehrung der Dichtigkeit und einer Erhöhung der Siedetemperatur begleitet. Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

Der weitere, umfangreiche Theil der Berthelot'schen Abhandlungen ist nicht wohl eines Auszuges fähig und mufs hinsichtlich sehr vieler Einzelnheiten wie einiger allgemeinerer Schlüsse auf die Abhandlungen selbst verwiesen werden. Sie behandeln die bei der Bildung der verschiedenen Classen organischer Verbindungen entwickelte Wärme und die Entstehung der thierischen Wärme. Es wird der Reihe nach betrachtet :

die Verbindung der Elemente mit Sauerstoff;

die Bildung der Kohlenwasserstoffe, — speciell des Sumpfgases, des ölbildenden Gases, der Kohlenwasserstoffe C^mH^m und anderer Reihen von Kohlenwasserstoffen;

die Bildung der Alkohole, — nach der Methode der Hydratation und nach der Methode der Oxydation;

die Bildung der Aldehyde;

die Bildung der Säuren, — durch Oxydation der Alkohole, durch Addition von Kohlenoxyd zu den Alkoholen, durch Addition von Kohlensäure zu den Kohlenwasserstoffen, die Bildung der Säuren aus den Elementen;

die Bildung der Aether und der zusammengesetzten Aether im engeren Sinne, der neutralen Fette (Glycerinäther), der zusammengesetzten Aether;

die Bildung der Amide und stickstoffhaltiger Verbindungen.

Berthelot weist darauf hin, dafs sich die besondere Constitution der organischen Verbindungen bei dem Studium der Wärmeerscheinungen, welche die organischen Reactionen begleiten, zu erkennen giebt und hebt hervor, dafs bei der Bildung organischer Verbindungen, sei es, dafs sie aus den Elementen entstehen, oder dafs einfachere Verbindungen sich zu solchen höherer Ordnung zusammensetzen, häufig eine Absorption von Wärme auftritt, und umgekehrt bei der Zerlegung und Zersetzung Anlafs zu Wärmeentwickelung gegeben wird, welches Verhalten jenem

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

entgegengesetzt ist, das man gewöhnlich bei den normalen Reactionen der Mineralchemie beobachtet. Die scheinbaren Anomalieen zeigen sich hauptsächlich bei den ersten Gliedern der Familie organischer Verbindungen, welche die Kohlenwasserstoffe, die Alkohole, die Säuren enthalten. Die Synthese dieser Körper mufs defshalb als die schwierigste angesehen werden. Sind diese aber erst gebildet, so erhält man alle anderen organischen Verbindungen durch eine Reihe regelmäfsiger Reactionen, und Verbindungen, die im Allgemeinen mit Entbindung von Wärme und Befolgung der gewöhnlichen Gesetze vor sich gehen.

In der Abhandlung über die thierische Wärme (1) macht Berthelot darauf aufmerksam, dafs die bisherigen Berechnungen der thierischen Wärme von einer ungenauen Grundlage ausgehen. Er hebt hervor, dafs die Thiere nicht freien Kohlenstoff und freien Wasserstoff verbrennen, sondern sehr verschiedene organische Verbindungen, in welchen der Verbindungszustand der Elemente ein sehr vorgeschrittener ist und dafs die Thiere nicht nur Kohlensäure ausgeben, sondern auch Wasser, Harn und andere Excrementstoffe von sehr complicirter Zusammensetzung. Es mufs also nach Berthelot bei der Berechnung der thierischen Wärme der wirkliche Zustand der von den Thieren aufgenommenen und der von ihnen abgegebenen Körper in Betracht gezogen werden, denn die chemische Beziehung zwischen diesen zwei Klassen von Körpern ist es, welche die erzeugte Menge von Wärme bestimmt (wobei aufserdem der Anfangszustand und der Endzustand der lebenden Wesen als identisch angenommen werden mufs). Von diesem Gesichtspunkte aus, und auf Grund der in den vorhergegangenen Abhandlungen gemachten Studien, untersucht Berthelot der Reihe nach, welche Wärmewirkungen hervorgebracht werden :

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 442.

Wärmevorgänge bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen.

bei der Addition von Sauerstoff zu verschiedenen organischen Körpern; bei der Oxydation durch den bereits in Verbindung stehenden Sauerstoff und bei der Oxydation durch den freien Sauerstoff;

bei der Bildung von Kohlensäure durch Oxydation;

bei der Bildung von Wasser durch Oxydation;

bei der Bildung von Kohlensäure durch Spaltung;

bei der Bildung eines Volums Kohlensäure gleich dem Volum des aufgenommenen Sauerstoffs.

Bei den Oxydationen ist jederzeit zu beachten, ob sie vollständige sind, das heifst, ob sie nur Wasser und Kohlensäure liefern, oder ob sie unvollständig sind.

Berthelot vergleicht weiter Seine Resultate mit jenen, welche für die thierische Wärme sich aus den gewöhnlichen, bisher üblichen Berechnungen ergaben. Er studirt endlich die Wirkungen, welche der Entstehung von Wasser durch Spaltung oder durch Verbindung zweier organischer Verbindungen zuzuschreiben sind, und jene, welche von der Addition von Wasser zu organischen Verbindungen herrühren.

Dissociationserscheinungen.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat im Verfolg der Dissociationserscheinungen (2) eine Reihe von wichtigen Thatsachen beobachtet, welche die Analogie der Wirkungen des electrischen Funkens mit jenen, die sich in dem Dissociationsapparat ergeben, in ein helles Licht setzen und zu der Annahme berechtigen, dafs in beiden Fällen der Erfolg auf der plötzlichen Abkühlung der stark erhitzten Substanzen beruht. — *Schweflige Säure* zerfällt nach Deville den bisherigen Beobachtungen (3) entgegen in höheren

(1) Compt. rend. LX, 317; Instit. 1865, 50; Bull. soc. chim. [2] III, 366; auch V_1 104; N. Arch. ph. nat. XXII, 345; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 94; J. pr. Chem. XCIV, 327; Chem. Centr. 1865, 481; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 319; Phil. Mag. [4] XXX, 252. — (2) Jahresber. f. 1857, 58; f. 1859, 29; f. 1860, 24; f. 1863, 27. — (3) Jahresber. f. 1864, 140.

Dissociationserscheinungen.

Temperaturen mit Leichtigkeit. Als durch den früher beschriebenen Apparat (1), in welchem für die folgenden Versuche die innere Messingröhre durch eine übersilberte Kupferröhre ersetzt war, bei etwa 1200° mehrere Stunden lang ein Strom des trockenen Gases geleitet wurde, zeigte sich der Silberüberzug durch Schwefelsilber geschwärzt und mit einer Schicht von wasserfreier Schwefelsäure bekleidet. Läfst man den Funkenstrom eines Inductionsapparates durch Schwefligsäuregas übergehen, das mittelst Quecksilber abgesperrt ist, so zersetzt sich das Gas ebenfalls unter Abscheidung von Schwefel, aber nur theilweise und zwar so lange, bis die zugleich gebildete wasserfreie Schwefelsäure eine gewisse Dampftension erreicht hat. Bringt man zur Absorption der letzteren eine Lösung von Chlorbaryum in wässeriger schwefliger Säure in das Eudiometer, so verschwindet das Gas bei fortgesetztem Funkenstrom vollkommen und der flüssige Inhalt des Eudiometers steigt bis zu den Platindrähten empor. Da dieselbe Erscheinung auch eintritt, wenn die wasserfreie Schwefelsäure durch eine Schichte Einfach-Schwefelsäurehydrat absorbirt wird, so ist die Anwesenheit des Wassers *nicht* die Bedingung des Erfolgs. Die schweflige Säure zerfällt demnach in Schwefel und Sauerstoff, welcher letztere sich mit einem Antheil unzersetzter schwefliger Säure zu Schwefelsäure verbindet; diese ist folglich nur ein secundäres Product. Durch einen besonderen Versuch hat Deville überdiefs festgestellt, dafs ein Gemenge von zwei Volumen schwefliger Säure und einem Volum Sauerstoff sich bei Gegenwart

(1) Jahresber. f. 1864, 128. Deville hat bei diesen Versuchen abermals constatirt, dafs sich die Metallröhre des Apparates selbst bei dem heftigsten Glühen der Porcellanröhre nicht merklich über die Temperatur des durch sie hindurchfliefsenden Wassers erhitzt. — Wurden salzsäurehaltige Gase durch den ringförmigen Zwischenraum geleitet, so bedeckte sich die Metallröhre mit einem von der Einwirkung der Salzsäure auf die Porcellanröhre herrührenden pulverigen Anflug von Chlorkalium, Chloraluminium und anderen Substanzen.

von Schwefelsäurehydrat unter dem Einflufs des Funkenstroms schnell und vollständig zu Schwefelsäure vereinigt. — *Salzsäure* hat, wie sich nach ihrer Beständigkeit voraussehen liefs, nur eine geringe Dissociationsspannung. Nichtsdestoweniger beobachtete Deville bei anhaltendem Durchleiten des trockenen und reinen Gases durch den Dissociationsapparat, dessen versilberte Röhre mit einem dünnen Quecksilberüberzug versehen war, und der auf mindestens 1500° erhitzt wurde, eine merkliche Zersetzung; aus dem Gase, welches aus dem Apparat austrat, liefsen sich einige CC. eines entzündlichen Gases isoliren und die amalgamirte Silberröhre schwärzte sich nach dem Versuch mit Ammoniak und trat Chlorsilber an dasselbe ab. Ebenso wurden auch bei 96stündiger Einwirkung des Inductionsfunkenstroms auf das trockene Gas nur 7 pC. desselben zersetzt, wobei sich das Quecksilber im Eudiometer mit Chlorür bedeckte. — *Kohlenoxyd* wird durch den Funkenstrom nur langsam und unvollständig zerlegt (bei 72 stündiger Einwirkung nur 2,2 Volumproc.); nimmt man die secundär entstehende Kohlensäure im Maafs ihrer Bildung durch Kalilauge hinweg, so gelingt in 5 bis 6 mal 24 Stunden die vollständige Zersetzung. Bezüglich des Kohlenoxydes hat Deville noch beobachtet, dafs dasselbe auch bei Gegenwart von Kohle in hoher Temperatur zerfällt. Etwa 15 Liter des Gases lieferten beim Durchströmen durch eine glühende Porcellanröhre, welche etwas Kienrufs enthielt (dieser war vorläufig in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd geglüht) in kurzer Zeit einige Decigramme Kohlensäure; bei Anwendung einer kleineren Glasröhre liefs sich eine geringe Gewichtszunahme derselben (durch ausgeschiedene Kohle) constatiren. Hieraus erklärt sich die scheinbar paradoxe Thatsache, dafs Kohlenoxyd in Berührung mit glühender Kohle theilweise in Kohlensäure übergehen kann. — *Kohlensäure* wird durch den Funkenstrom verhältnifsmäfsig leicht, aber nur theilweise zersetzt (in einem Versuch waren nach 72stündiger Einwirkung 28 Volumproc. derselben zerlegt);

Dissociationserscheinungen.

Dissociationserscheinungen.

das rückständige Gas bestand aus 63,8 Vol. CO_2; 24 Vol. CO; 12 Vol. O); wird der freigewordene Sauerstoff durch Phosphor, der zeitweilig zum Schmelzen zu erhitzen ist, absorbirt, so ist die Zersetzung schon nach 24 Stunden eine fast vollständige. — Bezüglich des *Ammoniaks* fand Deville, dafs die Zerlegung desselben durch Glühhitze oder Electricität nicht so absolut ist, als gewöhnlich angenommen wird, und dafs Salzsäure in dem Gemenge der Zersetzungsproducte immer schwache Nebel erzeugt. Es steht damit im Einklang, dafs sowohl durch den electrischen Funken als durch hohe Temperaturen aus Stickstoff und Wasserstoff eine gewisse Menge von Ammoniak gebildet wird. Zersetzt man Ammoniakgas in einem Eudiometer durch den Funkenstrom, und fügt man, wenn das Volum sich genau verdoppelt hat, ein halbes Volum Salzsäuregas hinzu, so ist nach abermaliger 8 bis 10 stündiger Einwirkung des Funkenstroms das Quecksilber bis an die Platindrähte des Eudiometers gestiegen, dessen innere Wandung mit Salmiak bedeckt ist. In gleicher Weise, obwohl in geringerer Menge, wird aus den Zersetzungsproducten des Ammoniaks, wenn sie (vorläufig durch Schwefelsäure vollkommen von Ammoniak befreit) mit Salzsäuregas gemischt in den erhitzten Dissociationsapparat geleitet werden, Ammoniak regenerirt und Salmiak an der Metallröhre abgelagert.

A. de la Rive (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Metalllegirungen durch sehr hohe Temperaturen zersetzt werden (soferne ihre Bestandtheile in denselben verdampfen). Wendet man bei der Erzeugung des electrischen Flammenbogens eine Coaksplatte als negative und eine Legirung als positive Electrode an, so verflüchtigt sich die Legirung (Kupfer-Zink, Kupfer-Zinn, Kupfer-Aluminium, Platin-Silber, Eisen-Antimon), deren Elemente sich gesondert auf der Coaksplatte theilweise verdichten. De

(1) Compt. rend. LX, 1005; Phil. Mag. [4] XXIX, 554.

la Rive sieht in diesem Verhalten eine Dissociationserscheinung.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat ferner auch in Flammen Dissociationsphänomene nachgewiesen. Er untersuchte zunächst die blaue Flamme, welche ein, in dem zur Bildung von Kohlensäure erforderlichen Verhältnifs bereitetes Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff beim Ausströmen unter schwachem Druck liefert. Für die Gase, welche aus verschiedenen Höhen dieser Flamme mittelst eines besonderen, in der Abhandlung beschriebenen Aspirators abgeleitet und über Kalilauge aufgesammelt wurden, fand Er die nachstehende Zusammensetzung. (Das Gas strömte bei diesem Versuch aus einer Oeffnung von 5 Quadratmillim.; der Gasverbrauch betrug 47 CC. in der Secunde, der Druck an der Oeffnung 1,4^{mm} Quecksilberhöhe; die Höhe der ganzen Flamme 67 bis 70^{mm}; die des inneren Kegels 10^{mm}). Dissociation in Flammen.

Höhe über der Ausflufsöffnung	Entsprechende Temperatur	Zusammensetzung des Gases		
		CO	O	N
67^{mm}	Silberschmelzhitze und darüber	0,2	21,8	78,5
54	Goldschmelzhitze	6,2	28,1	65,7
44	Anfangendes Weifsglühen des Platins	10,0	20,0	70,0
35	Weifsglühen des Platins	17,8	24,8	57,9
28	Starkes Weifsglühen des Platins	19,4	26,5	54,1
18	Intensives Weifsglühen des Platins	29,0	25,1	45,9
15	Beginnendes Schmelzen des Platins	40,0	32,9	27,1
12	Platinschmelzhitze	47,0	36,0	17,0
10 *)	Funkensprühen des schmelzenden Platins	55,8	35,8	9,4
10 **)	Noch höhere Temperatur	55,1	36,5	8,4
0 ***)		64,4	33,3	2,3

*) Wenig über der Spitze des inneren Kegels. — **) Etwas unterhalb der Spitze des inneren Kegels. — ***) Ursprüngl. Mischung.

Es ergeben diese Zahlen, dafs auch in der Kohlenoxydflamme die Temperatur ihr Maximum an der Spitze des

(1) Compt. rend. LX, 884; Bull. soc. chim. [4] V, 111; Instit. 1865, 137; Chem. Centr. 1865, 663.

Dissociation in Flammen.

inneren Kegels oder wenig unterhalb derselben erreicht und gegen die Spitze der Flamme stetig abnimmt, und dafs in demselben Verhältnifs die Kohlensäure von der Spitze des inneren Kegels, wo höchstens zwei Drittheile des Kohlenoxyds und Sauerstoffs sich verbinden, bis zur Spitze der Flamme, wo kein Kohlenoxyd mehr nachweisbar ist, zunimmt. In dem inneren Kegel findet keine Verbindung statt, weil die dort vorhandene Ausflufsgeschwindigkeit des Gasgemenges gröfser ist, als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme durch dasselbe (1); an der Spitze und dem Rande des inneren Kegels vereinigen sich Kohlenoxyd und Sauerstoff fast plötzlich, aber wegen der entwickelten hohen Temperatur, in Uebereinstimmung mit den für die Dissociation bekannten Thatsachen, nur theilweise. Bezüglich der Betrachtungen, in welche Deville hier noch eingeht, indem Er die Verdampfung mit der Dissociation, das Sieden mit der vollkommenen Zersetzung und die Verdichtung von Dämpfen mit der Bildung von Verbindungen vergleicht, verweisen wir auf die Abhandlung.

Lösungen. Löslichkeit von Salzen in Weingeist.

A. Gerardin (2) hat im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen (3) die Löslichkeit einiger Salze in wässerigem Weingeist von verschiedener Concentration nach der Gay-Lussac'schen Methode bestimmt und aus Seinen Versuchsergebnissen, die wir hier nur im Auszuge repro-

(1) Verringert man den Druck, unter welchem das Gas ausströmt, allmälig, so verkleinert sich der innere Kegel und verschwindet bei 3 bis 4 MM. Wasserdruck; in demselben Augenblick verpufft das Gasgemenge in dem zuführenden Caoutchoucschlauch mit Heftigkeit. — (2) Ann. ch. phys. [4] V, 129; Zeitschr. Chem. 1865, 752. — (3) Jahresber. f. 1862, 57.

duciren, die folgenden allgemeinen Sätze abgeleitet. 1) Diejenigen in absolutem Alkohol unlöslichen Salze, deren Löslichkeit in Wasser der Temperatur proportional steigt, zeigen in einer gegebenen Mischung von Alkohol und Wasser dasselbe Löslichkeitsverhältnifs (die Löslichkeitslinie ist eine Gerade); ihre Löslichkeit verringert sich mit wachsender Concentration des Weingeistes und nähert sich Null um so mehr, je weniger Wasser der Alkohol enthält. Sie ist jedoch dem Wassergehalt desselben nicht unmittelbar proportional, d. h. die Menge des gelösten Salzes ist geringer als diejenige, welche sich in dem im Weingeist enthaltenen Wasser lösen würde. Die Löslichkeit des Chlorkaliums und Chlorbaryums in verdünntem Weingeist entspricht demnach der empirischen Formel $S = a + bt$, in welcher S das von 100 Gewichtstheilen Weingeist gelöste Gewicht des Salzes, t die Temperatur, a und b mit der Concentration des Weingeistes veränderliche Constanten bezeichnen, deren Werthe die folgende Tabelle giebt (alle spec. Gewichte sind nach v. Baumhauer's Tafeln (1) auf 0° reducirt).

Löslichkeit von Salzen in Weingeist.

		KCl S		BaCl + 2HO (2) S	
		a	b	a	b
Wasser		28,5	0,29	30,6	0,271
Weingeist v. spec. Gew.	0,9904	23,2	0,27	25,1	0,246
„ „	0,9848	19,9	0,255	21,6	0,225
„ „	0,9793	15,7	0,233	17,3	0,206
„ „	0,9726	11,9	0,205	13,0	0,181
„ „	0,9573	7,1	0,162	8,18	0,139
„ „	0,9390	4,2	0,125	5,11	0,105
„ „	0,8967	1,89	0,061	2,38	0,051.

(1) Jahresber. f. 1860, 393. — (2) Da Gerardin beobachtete, dafs wasserhaltige Salze (besonders Chlorbaryum) an starken Alkohol Wasser abgeben und im entwässerten Zustande dem verdünnten Weingeist Wasser entziehen, so brachte Er dieselben zuerst längere Zeit mit Weingeist von der anzuwendenden Stärke in Berührung, ehe ihre Löslichkeit in einer neuen Portion desselben bestimmt wurde. Die hier und in dem Folgenden angegebene Löslichkeit bezieht sich demnach eigentlich nicht auf die krystallisirten Salze mit dem normalen Wassergehalt.

Löslichkeit von Salzen in Weingeist.

Gerardin hat diese Gesetzmäfsigkeit noch an einigen anderen Salzen für *eine* Mischung von Alkohol und Wasser nachgewiesen. Es lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von dem angegebenen spec. Gewicht bei der Temperatur t S Gewichtstheile der folgenden Salze:

NaCl in Weingeist von 0,9282 spec. Gew.

t	4°	10°	13°	23°	32°	44°	51°	60°
S	10,9	11,1	11,4	11,9	12,3	13,1	13,8	14,1.

PbO, NO_5 in Weingeist von 0,9390 spec. Gew.

t	4°	8°	22°	40°	50°
S	4,96	5,82	8,77	12,8	14,9.

KO, SO_3 in Weingeist von 0,9390 spec. Gew.

t	4°	8°	60°
S	0,16	0,21	0,92.

NH_4Cl in Weingeist von 0,9390 spec. Gew.

t	4°	8°	27°	38°	56°
S	11,2	12,6	19,4	23,6	30,1.

2) Diejenigen in absolutem Alkohol unlöslichen Salze, deren Löslichkeit in Wasser der Temperatur nicht proportional ist, geben auch für wässerigen Weingeist bei verschiedenen Temperaturen eine Curve als Löslichkeitslinie; auch bei diesen ist die Löslichkeit nicht unmittelbar dem Wassergehalt des Weingeistes proportional.

Es lösen bei der Temperatur t 100 Gewichtstheile Weingeist von dem angegebenen spec. Gewicht S Gewichtstheile der folgenden Salze:

Weingeist v. sp. Gew.	0,9904		0,9793		0,9573		0,9390		0,8967		0,8429	
	t	S	t	S	t	S	t	S	t	S	t	S
Chlors. Kali	13°	4,9	14°	3,2	13°	1,9	14°,5	1,1	12°	0,46	25°	0,09
	25	7,5	26	5,4	20	2,7	28	2,2	31	1,28	34	0,12
	35	10,2	38	7,9	36	4,3	40	3,4	43	1,95	56	0,24
	44	13,6	51	12,2	55	7,9	50	4,3	58	3,10	64	0,32
	50	16,2	63	17,5	68	10,5	67	7,6				

Weingeist v. sp. Gew.	0,9904		0,9793		0,9726		0,9573		0,9390		0,8967		0,8429	
	t	S	t	S	t	S	t	S	t	S	t	S	t	S
Salpeters. Kali	12°	18,1	10°	10,20	14°	8,8	14°	5,4	16°	4,13	12°	1,61	15°	0,29
	21	25,0	20	16,35	25	13,6	25	9,0	24	6,00	33	3,62	22	0,39
	33	40,4	31	25,81	34	20,3	33	13,2	40	10,94	47	5,77	40	0,62
	43	58,6	41	37,20	44	31,3	44	19,1	51	16,51	57	6,97	54	0,78
	53	79,1	53	56,01	47	34,2	57	29,1	60	21,54			60	1,10
	62	95,7	62	73,36	60	52,8	65	36,2	64	24,22				

Gerardin hat ferner noch über einige Salze berichtet, die nach der gewöhnlichen Annahme in absolutem Alkohol löslich sind. Es lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von dem angegebenen spec. Gewicht bei 18° die folgenden Gewichtsmengen von

Löslichkeit von Salzen in Weingeist.

Weingeist von	0,9904	0,9851	0,9726	0,9665	0,9528	0,9390	0,9088	0,8464	0,8822
Jodkalium KJ	130,5	119,4	100,1	89,9	76,9	66,4	48,2	11,4	6,2
Chlorstrontium $SrCl + 6HO$	49,8	47,0	39,6	35,9	30,4	26,8	19,2	4,9	3,2
Essigs. Natron $C_4H_3NaO_4 + 6HO$	38,0	35,9	29,8	27,5	23,5	20,4	14,6	3,9	2,1

Trägt man für diese drei Salze den Alkoholgehalt des Weingeistes auf eine Abscissenaxe und die gelösten Mengen als Ordinaten auf, so ist die Linie, welche die Spitzen der Ordinaten verbindet, eine Gerade und ergiebt die Löslichkeit in absolutem Alkohol = Null. Diese Salze schliefsen sich demnach denen der ersten Gruppe an, sie weichen von diesen aber darin ab, dafs ihre Löslichkeit in verdünntem Weingeist nahezu oder genau dem Wassergehalt desselben entspricht.

Gerardin hat endlich noch beobachtet, dafs einige salpeters. Salze, die bei verschiedenen Temperaturen gleiche Löslichkeit in Wasser haben, bei denselben Temperaturen auch in wässerigem Weingeist gleiche Löslichkeit zeigen. Es lösen:

			KO, NO_5	PbO, NO_5	NaO, NO_5
100 Th.			bei 50°	bei 58°	bei 18°
Wasser			86,3 Th.	86,1 Th.	86,1 Th.
Weingeist	von	0,9904	72	72	72
„	„	0,9793	50	50	50
„	„	0,9578	24	24	24
„	„	0,8967	6	6	6

Chlormetalle zeigen diese Uebereinstimmung, die auf einzelne Salze beschränkt zu sein scheint, nicht.

Volum der Lösungen.

J. Persoz (1) hat folgende, auf das Verhältniſs zwischen dem Volum von Salzlösungen und dem der Bestandtheile bezügliche Beobachtungen mitgetheilt. Es ergaben :

	Formel der Salze :	Gewicht in Grammen	Volum in CC. des Salzes	des in demselben enthaltenen Krystallwassers	des zur Lösung angewandten Wassers	der Lösung	der Contraction
1	KO, NO_5	53,13	25,87	—	30,00	55,10	0,77
2	KO, SO_3	70,40	26,03	—	280,30	306,20	0,13
3	$CuO, SO_3, HO + 4HO$	39,53	16,96	14,25	13,81	30,90	0,13
4	$Al_2O_3, 3SO_3$ KO, SO_3 $+ 24HO$	16,90	9,76	7,65	13,16	22,60	0,32
5	$NaO, SO_3 + 10HO$	89,55	60,50	49,90	30,05	90,30	0,25
6	$MgO, SO_3 + 7HO$	60,00	35,29	30,54	25,15	60,25	0,19
7	$2NaO, PO_5 + 10HO$	30,00	16,85	12,00	20,00	36,50	0,35
8	$Al_2O_3, 3SO_3$ NH_4O, SO_3 $+ 24HO$	14,21	8,21	11,33	16,63	24,55	0,29
9	$BaCl + 2HO$	240,95	77,03	35,54	233,50	310,00	0,53
10	NaO, SO_3	23,80	8,98	—	52,78	58,80	2,86
11	CuO, SO_3	24,73	5,56	—	74,50	77,50	2,81
12	$SrCl$	29,58	9,00	—	48,52	54,30	3,22
13	NaO, CO_2	30,05	10,73	—	68,26	73,90	5,09

Die von 1 bis 9 bemerkbare Contraction als unerheblich und von Beobachtungsfehlern abhängig betrachtend, leitet Persoz aus diesen Resultaten die Sätze ab: 1) Das Volum der Lösung eines wasserfreien oder wasserhaltigen Salzes, welches kein Constitutionswasser mehr bindet, ist gleich der Summe der Volume des Salzes und des angewandten Wassers; 2) bei der Auflösung eines Salzes, welches noch Constitutionswasser aufnimmt, findet immer Contraction statt, welche jedoch niemals das Volum des Salzes erreicht. — In einer weiteren Mittheilung (2), welche allgemeine Angaben über die Volumänderungen bei Doppelzersetzungen enthält, fügt Persoz noch hinzu,

(1) Compt. rend. LX, 1014, 1339. — (2) Compt. rend. LXI, 915.

dafs Ausdehnung immer dann stattfindet, wenn das Constitutionswasser eines Salzes bei einer Reaction frei wird.

Volumänderung beim Mischen von Lösungen.

J. Regnauld (1) hat wässerige Lösungen von Säuren und von Basen zusammengegossen, so dafs eine Salzlösung entstand, und hat die dabei eintretenden Volumänderungen beobachtet. Zwei gleiche Volume zusammenzubringender Lösungen enthielten (bei derselben Temperatur von 15°) genau äquivalente Gewichte von Base und Säure. Die Concentration der angewendeten Lösungen war eine wechselnde, aber stets so gewählt, dafs das entstehende Salz vollkommen gelöst blieb. Ist d_1 die Dichtigkeit der einen, d_2 die der anderen Lösung, so ist die mittlere Dichtigkeit einer Mischung aus gleichen Volumen nach der Mischungsrechnung $\delta = \frac{d_1 + d_2}{2}$; diese wird mit d', der wirklich beobachteten Dichtigkeit der entstandenen Salzlösung, bei derselben Temperatur, verglichen. Regnauld fand:

Gemischte Lösungen (1 Aeq. Alkali + 1 Aeq. Säure)	Berechn. Dicht. δ	Beobacht. Dicht. d'	Unterschied $\delta - d'$	Ausdehnung $\frac{\delta}{d'} - 1$
Kali + Schwefelsäure	1,0526	1,0440	0,0086	0,0082
„ + Salzsäure	1,2100	1,1702	0,0398	0,0340
„ + Essigsäure	1,0905	1,0769	0,0136	0,0126
„ + Weinsäure	1,1204	1,1090	0,0114	0,0102
Natron + Schwefelsäure	1,0682	1,0570	0,0112	0,0105
„ + Salpetersäure	1,1788	1,1361	0,0427	0,0375
„ + Phosphorsäure	1,0894	1,0826	0,0068	0,0062
„ + Salzsäure	1,1833	1,1306	0,0527	0,0466
„ + Weinsäure	1,1195	1,1151	0,0044	0,0039
Baryt + Salpetersäure	1,0187	1,0150	0,0037	0,0036
„ + Salzsäure	1,0153	1,0113	0,0040	0,0039
„ + Essigsäure	1,0156	1,0145	0,0011	0,0010.

Bei den Ammoniaksalzen zeigte sich ein entgegengesetztes Verhalten, die wirkliche Dichtigkeit ist gröfser als die mittlere.

(1) Instit. 1865, 111; J. pharm. [4] I, 401; Chem. Centr. 1865, 598.

Volumänderung beim Mischen von Lösungen.

Gemischte Lösungen (1 Aeq. Ammoniak + 1 Aeq. Säure)	Berechn. Dicht. δ	Beobacht. Dicht. d'	Unterschied $d' - \delta$	Zusammenziehung $1 - \frac{\delta}{d'}$
Ammoniak + Schwefelsäure	1,0743	1,1117	0,0374	0,0337
„ + Salzsäure	1,0057	1,0248	0,0191	0,0187
„ + Salpetersäure	1,1017	1,1261	0,0244	0,0217
„ + Weinsäure	1,0739	1,1218	0,0479	0,0427
„ + Essigsäure	1,0032	1,0500	0,0468	0,0446.

Die wässerigen Lösungen der Alkalihydrate und des Ammoniaks geben also, wenn sie sich mit verdünnten Säuren verbinden, entgegengesetzte Erscheinungen; in den ersteren Fällen tritt eine Ausdehnung ein, in den anderen Fällen eine Zusammenziehung. Regnauld versucht die Erklärung darin zu finden, dafs die Hydrate von Kali, von Natron, von Baryt wahre Salze sind, ebenso wie die Säurehydrate; bei dem Zusammenbringen beider findet eine doppelte Zersetzung statt, in Folge derer das Wasser aufhört in der Base die Rolle einer Säure und in der Säure die Rolle einer Base zu spielen, austritt und Volumvermehrung veranlafst. Ammoniak scheint hingegen, trotz seiner grofsen Löslichkeit im Wasser, mit diesem keine feste Verbindungen einzugehen. Das Ammoniak verläfst nur das Wasser um zur Säure zu gehen, verbindet sich mit dieser unter Contraction, ohne dafs eine Compensation durch frei werdendes Wasser in Folge doppelter Zersetzung stattfinde. Regnauld beabsichtigt zur Erklärung der Erscheinungen weitere Untersuchungen anzustellen. Eine erste Mittheilung über diese (1) enthält folgende Angaben. Thalliumoxyd (gesättigte Lös. bei 15^0), mit einer äquivalenten Lösung von Salpetersäure, ergab folgende Werthe:

$$\delta = 1{,}0204; \quad d' = 1{,}0177; \quad \delta - d' = 0{,}0027; \quad \frac{\delta}{d'} - 1 = 0{,}0026.$$

Hier war also eine Ausdehnung zu bemerken. Hingegen wurde bei der Vermischung von concentrirter wässeriger

(1) J. pharm. [4] I, 406.

Aethylaminlösung (NC_4H_8) mit äquivalenter Lösung von Chlorwasserstoffsäure gefunden :

$$\delta = 1{,}0119;\quad d' = 1{,}0154;\quad d' - \delta = 0{,}0035;\quad 1 - \frac{\delta}{d'} = 0{,}0035.$$

Demnach findet in diesem Falle Zusammenziehung statt.

Spannkraft des Wasserdampfs aus gemischten Salzlösungen.

In der Absicht, die Richtigkeit des Berthollet'schen Gesetzes auf einem bis jetzt nicht versuchten Wege zu prüfen, hat E. Gerland (1) nach dem von Wüllner (2) beschriebenen Verfahren und an Dessen Untersuchung anknüpfend den Einfluſs studirt, welchen zwei in einer Lösung enthaltene, chemisch auf einander einwirkende Salze auf die Spannkraft des aus der Lösung entwickelten Wasserdampfs üben. Entstehen aus zwei Salzen wirklich vier, wie jenes Gesetz es verlangt, so müssen die Verminderungen der Spannkraft nur von der Natur der Säuren und Basen und nicht von der Verbindungsform, in der sie angewandt werden, abhängig sein. Gerland's Versuche umfassen drei Paare von äquivalenten Combinationen : I. KO, SO_3 und $NaCl$; NaO, SO_3 und KCl. II. KO, NO_5 und $NaCl$; NaO, NO_5 und KCl. III. KO, SO_3 und NaO, NO_5; NaO, SO_3 und KO, NO_5. Die Resultate derselben sind auszugsweise in der folgenden Tabelle enthalten, in welcher unter Mittel die aus den Zahlen der vier Versuchsreihen durch Division mit 5, 10 oder 20 erhaltenen Werthe für die Spannungsverminderungen gegeben sind, welche Lösungen entsprechen, die in 100 CC. für I. 1 Grm. KO, SO_3 und 0,603 $NaCl$; für II. 1 Grm. KO, NO_5 und 0,579 Grm. $NaCl$; für III. 1 Grm. KO, SO_3 und 0,977 NaO, NO_5 oder die Bestandtheile dieser Salzmengen enthalten :

(1) Pogg. Ann. CXXIV, 179; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 173; Phil. Mag. [4] XXX, 382. — (2) Jahresber. f. 1858, 42.

Spannkraft des Wasserdampfs aus gemischten Salzlösungen.

I.

Die Lösungen enthielten in 100 Grm. : a) 5 Grm. KO, SO_3 und 3,015 Grm. NaCl; b) 4,175 Grm. NaO, SO_3 und 3,840 Grm. KCl; c) 10 Grm. KO, SO_3 und 6,031 Grm. NaCl; d) 8,351 Grm. NaO, SO_3 und 7,680 Grm. KCl *).

Temperatur	Spannung des Wasserdampfs in MM.	Beobachtete Verminderung				Mittel	Berechnet
		a	b	c	d		
12°,86	11,04	0,39	0,35	0,70	0,75	0,0722	0,0651
20 ,27	17,69	0,64	0,85	1,09	1,15	0,1415	0,1342
31 ,61	34,60	1,08	1,14	2,03	2,09	0,2173	0,1971
43 ,63	66,52	2,07	2,23	3,97	3,93	0,4127	0,3731
52 ,68	105,01	2,77	2,93	5,65	5,70	0,5635	0,5898
60 ,52	152,46	4,11	4,31	8,18	8,36	0,8345	0,8561
71 ,13	243,52	6,97	6,92	13,25	13,43	1,3647	1,3868
81 ,24	372,92	11,06	11,55	21,09	21,65	2,1510	2,1508
90 ,66	533,81	13,61	13,71	30,03	30,21	2,9077	3,1276
98 ,24	713,42	18,36	19,16	—	38,07	3,7688	4,1039

*) Die hier gegebenen Werthe sind nicht äquivalent. Es entsprechen sich : 10 Gewichtsth. KO, SO_3 : 6,716 NaCl : 8,15 NaO, SO_3 : 8,56 KCl.

II.

Die Lösungen enthielten in 100 Grm. : a) 10 Grm. KO, NO_5 und 5,792 Grm. NaCl; b) 8,416 Grm. NaO, NO_5 und 7,376 Grm. KCl; c) 20 Grm. KO, NO_5 und 11,584 Grm. NaCl; d) 16,832 Grm. NaO, NO_5 und 14,753 Grm. KCl.

Temperatur	Spannung des Wasserdampfs in MM.	Beobachtete Verminderung				Mittel	Berechnet
		a	b	c	d		
11°,02	9,81	0,49	0,53	0,88	1,02	0,0507	0,0586
21 ,04	18,54	1,38	1,35	2,22	2,26	0,1247	0,1109
32 ,76	36,92	2,12	2,16	4,20	4,00	0,2097	0,2208
42 ,83	62,31	4,01	4,01	7,32	7,31	0,3765	0,3726
50 ,76	96,56	5,89	5,83	10,68	11,08	0,5620	0,5774
61 ,54	159,80	9,63	9,57	19,02	18,96	0,9508	0,9556
70 ,20	234,15	13,96	14,05	27,87	28,06	1,3969	1,4002
81 ,45	376,10	23,49	23,38	45,07	44,79	2,2765	2,2491
90 ,77	541,04	33,34	33,22	65,00	64,99	3,2782	3,2354
99 ,78	754,52	46,01	45,60	91,18	90,58	4,5160	4,5120

III.

Die Lösungen enthielten in 100 Grm. : a) 5 Grm. KO, SO_3 und 4,885 Grm. NaO, NO_5; b) 4,080 Grm. NaO, SO_3 und 5,805 Grm. KO, NO_5; c) 10 Grm. KO, SO_3 und 9,770 Grm. NaO, NO_5; d) 8,161 Grm. NaO, SO_3 und 11,609 KO, NO_5.

Spannkraft des Wasserdampfs aus gemischten Salzlösungen.

Temperatur	Spannung des Wasserdampfs in MM.	Beobachtete Verminderung				Mittel	Berechnet
		a	b	c	d		
16°,25	13,76	0,249	—	0,528	0,508	0,0589	0,0717
22 ,68	20,49	0,647	—	1,076	1,001	0,1024	0,1068
32 ,25	35,87	0,994	1,044	1,919	2,098	0,2035	0,1869
41 ,25	58,70	1,985	1,906	3,553	3,385	0,3542	0,3058
52 ,81	105,67	—	—	5,676	5,606	0,5641	0,5498
63 ,27	172,93	—	—	8,976	9,154	0,8923	0,9010
72 ,90	264,04	—	—	13,846	13,827	1,3794	1,3758
82 ,32	389,45	—	—	20,768	20,453	2,0420	2,0292
92 ,00	566,69	—	—	30,564	30,337	3,0450	2,9527
97 ,16	685,97	—	—	35,054	35,822	3,5438	3,5742

Es ergeben diese Zahlen, daſs Lösungen, welche gleiche Mengen derselben Basen und Säuren enthalten, gleichgültig in welcher ursprünglichen Verbindungsform, Dämpfe von gleicher Spannkraft liefern, ein Resultat, das Gerland als experimentalen Beweis für die Richtigkeit des Berthollet'schen Gesetzes betrachtet (1). Es folgt aus denselben ferner, daſs die drei Salzgemische bei allen Temperaturen die Spannkraft der Dämpfe in demselben Verhältniſs vermindern, und daſs daher, wenn T die Spannkraft des Wasserdampfs in MM. Quecksilberhöhe, V die Verminderung derselben und a eine Constante bezeichnet, $V = a \cdot T$ ist. Für die Mischungen I. ergiebt sich $V = 0{,}005754\ T$; für II. $= 0{,}005980\ T$; für III. $= 0{,}005211\ T$, mit welchen Werthen die in der Tabelle unter „Berechnet" angeführten Zahlen gefunden sind, die dieselbe Bedeutung haben, wie die unter „Mittel" gegebenen. Die von Wüllner festgestellte Thatsache, daſs die Verminderung der Spannkraft durch zwei in Lösung befindliche Salze nicht der Summe der Verminderungen gleich ist, welche die einzelnen Salze bewirken, wird endlich durch die vorliegenden Versuche bestätigt.

Uebersättigte Lösungen.

Das Verhalten der übersättigten Salzlösungen ist Gegenstand mehrfacher, in ihrem Endergebniſs aber nicht

(1) Vgl. bezüglich derselben Schluſsfolgerung Jahresber. f. 1861, 67; bezüglich der entgegengesetzten Jahresber. f. 1864, 93.

Uebersättigte Lösungen.

übereinstimmender Untersuchungen gewesen. — Ch. Violette (1) beobachtete, daſs die plötzliche Krystallisation der übersättigten Lösung des schwefels. Natrons bei Temperaturen oberhalb — 8° nur durch den Contact mit einer Partikel des krystallisirten Salzes mit 10 Aeq. Wasser veranlaſst wird, und daſs solche Gegenstände, welche an der Luft die Fähigkeit erlangt haben, die Krystallisation der übersättigten Glaubersalzlösung einzuleiten, diese Fähigkeit durch Eintauchen in Wasser oder durch genügend langes Austrocknen im leeren Raume bei 33°,5 bis 34° verlieren. Die übersättigte Glaubersalzlösung krystallisirt ferner nach Violette nicht, wenn sie in offenen Gefäſsen mit hin- und hergebogenem Halse (um das Hineinfallen von Staub zu verhindern) der Luft ausgesetzt wird. Violette schlieſst daher, daſs die Krystallisation in allen diesen Fällen durch festes schwefels. Natron mit 10 Aeq. Wasser hervorgerufen wird und daſs dieses Salz in der Form von Staub in der atmosphärischen Luft enthalten ist, obwohl nicht zu allen Zeiten und an verschiedenen Orten in wechselnder Menge. Aehnliche Beobachtungen machen es Ihm wahrscheinlich, daſs auch die Krystallisation der übersättigten Lösung der schwefels. Magnesia von dem Contact mit einer Partikel des festen gewässerten Salzes abhängig ist. Uebersättigte Lösungen von schwefels. Magnesia und Alaun bleiben noch bei — 18° unverändert, die des schwefels. Natrons erstarrt bei — 8°. — D. Gernez, welcher bezüglich des schwefels. Natrons (2) zu denselben Resultaten gelangte wie Vio-

(1) Compt. rend. LX, 831, 973; Instit. 1865, 130; J. pharm. [4] I, 436; II, 292; J. pr. Chem. XCVI, 60; Zeitschr. Chem. 1865, 401. In Bezug auf übersättigte Lösungen vgl. Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851, 331 und 333; f. 1852, 358; f. 1855, 345, 354, 378; f. 1856, 321; f. 1858, 49; f. 1859, 53; f. 1860, 49 ff.; in Bezug auf den Einfluſs des atmosphärischen Staubes die Beobachtungen von Lieben, Jahresber. f. 1854, 322; von Schröder, Jahresber. f. 1858, 50; von Terreil, Jahresber. f. 1860, 49. — (2) Compt. rend. LX, 833; Instit. 1865, 130; J. pharm. [4] I, 437; N. Arch. ph. nat. XXIII, 117; J. pr. Chem. XCVI, 60; Zeitschr. Chem. 1865, 402; Chem. News XI, 289.

lette, hat eine Reihe anderer Salze der Untersuchung unterworfen (1). Er erhielt übersättigte Lösungen von

Uebersättigte Lösungen.

* Schwefels. Natron	Salpeters. Ammoniak	Schwefels. Zinkoxyd
Selens. Natron	Oxals. Ammoniak	„ Kupferoxyd
* Kohlens. Natron	Essigs. Ammoniak	„ Beryllerde
* Phosphors. Natron	Phosphors. Ammoniak	„ Eisenoxydul-Ammoniak
Bors. Natron	Salpeters. Strontian	
* Unterschwefligs. Natron	Salpeters. Uranoxyd	„ Magnesia-Ammoniak
* Essigs. Natron	Essigs. Zinkoxyd	
Arsens. Kali	* Essigs. Bleioxyd	„ Magnesia-Zinkoxyd
* Kalialaun	* Schwefels. Magnesia	
Ammoniakalaun	* Schwefels. Eisenoxydul	Kupferchlorid

Citronsäure; citrons. Natron; Traubensäure; weins. Natronkali.

Alle diese Lösungen krystallisiren rasch, wenn sie mit der kleinsten Partikel der in ihnen enthaltenen Substanz im festen und wasserhaltigen Zustand in Berührung gebracht werden, zuweilen unter erheblicher Wärmeentwickelung; die entwässerten festen Substanzen üben diese Wirkung nicht. Die meisten übersättigten Lösungen lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert antbewahren, einige scheiden, wie schon früher beobachtet wurde, allmälig ein krystallisirtes wasserärmeres Salz ab (kohlens., schwefels., bors., phosphors. Natron, Kalialaun, Ammoniakalaun, schwefels. Magnesia, schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Zinkoxyd); solche in der Lösung durchsichtig erscheinende Krystalle werden opak, sobald die Lösung in Masse erstarrt. Da Gernez bezüglich der mit * bezeichneten Salze durch vielfältige Versuche gefunden hat, dafs in ihren übersättigten Lösungen die rasche Krystallisation nur durch das gleichnamige Salz, nicht aber durch irgend eine andere Substanz eingeleitet wird, so betrachtet Er die Krystallisation derselben an der Luft als Beweis für das Vorhandensein des entsprechenden Salzes in dem atmosphärischen Staub, und vermuthet, dafs die übersättigten

(1) Compt. rend. LX, 1027 und theilweise LXI, 73; J. pharm. [4] II, 351; N. Arch. ph. nat. XXIII, 117.

Uebersättigte Lösungen. Lösungen als empfindliche Reagentien zur Erforschung der Beschaffenheit der Atmosphäre dienen können. Die von Ihm an verschiedenen Orten gesammelten Proben solchen Staubes brachten die übersättigten Lösungen des schwefels. Natrons (1) und des salpeters. Ammoniaks immer zur Krystallisation, auf die des kohlens., phosphors., essigs., bors. und unterschwefligs. Natrons zeigten sie sich dagegen ohne Wirkung. — In einer folgenden Abhandlung (2) bespricht Gernez die Vorsichtsmafsregeln, welche bei Versuchen mit übersättigten Lösungen beobachtet werden müssen, um den atmosphärischen Staub, welcher sich auf allen der Luft ausgesetzten Gegenständen (und daher auch auf der Kleidung des Beobachters) ansammelt, fern zu halten. Auf dem Zutritt des Staubes beruht nach Ihm das Gelingen des bekannten Versuchs, eine übersättigte Lösung von schwefels. Natron durch rasches und heftiges Hinwegziehen des bedeckenden Papiers zum Erstarren zu bringen; bei vorsichtiger Wegnahme findet die Erscheinung nicht statt. Selbst in Flüssigkeiten dringen solche Staubpartikeln bei der Aufbewahrung allmälig ein; gewöhnliches Oel bringt daher die übersättigte Lösung des schwefels. Natrons schnell zum Krystallisiren, während das mit Wasser gewaschene Oel diese Eigenschaft nicht mehr besitzt. Bei der Darstellung übersättigter Lösungen können ferner einzelne ungelöste und (wenn das Salz erst bei höheren Temperaturen Krystallwasser verliert) unverän-

(1) Gernez hat (Compt. rend. LXI, 289; Instit. 1865, 259; J. pharm. [4] II, 303) schwefels. Natron aus der atmosphärischen Luft isolirt. Er erhielt die mikroscopisch wahrnehmbaren verwitternden Krystalle des zehnfach-gewässerten Salzes nebst anderen nicht erkennbaren, als Er durch Wasser, welches zweimal aus einer Platinretorte destillirt und in einer Uförmigen offenen Platinröhre aufgefangen war, im Park von Talmay fern von jeder Wohnung mehrere Cubikmeter Luft langsam hindurchstreichen liefs und einige Tropfen desselben auf einer Glasplatte verdunstete. — (2) Compt. rend. LXI, 71; J. pharm. [4] II, 299.

derte Salztheilchen am oberen Theil des Gefäfses haften und bei zufälligem Contact mit der Flüssigkeit die Veranlassung zur Krystallisation werden. — J. Jeannel (1) betrachtet die Krystallisation übersättigter Lösungen nicht als von in der Luft enthaltenem Staub abhängig. Er hebt als Argumente, welche gegen diese Ansicht sprechen, hervor, dafs der Gehalt der Luft an Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff die Existenz vieler Salze in derselben unmöglich mache; dafs die übersättigte Lösung von weins. Natron in einem luftleeren zugeschmolzenen Glasgefäfs krystallisiren könne; dafs dieselbe Erscheinung bei allen übersättigten Lösungen in Berührung mit der kalt gesättigten Lösung des gleichnamigen Salzes eintrete und dafs der Durchmesser der Gefäfse bei der Krystallisation unter Luftzutritt eine wesentliche Rolle spiele. Der Einflufs, welchen die Gefäfswandungen durch ihre Anziehung auf die Lösungen üben, ist nach Ihm so bedeutend, dafs bei überwiegender Oberfläche der ersteren die Krystallisation unmöglich wird. Tropfen einer bei 33° gesättigten Lösung von schwefels. Natron erkalten auf einer Glas- oder Metallplatte ohne zu krystallisiren; dieselbe Lösung erhält sich in einer langen, 3 bis 4 MM. weiten und nur theilweise gefüllten Glasröhre bei Luftzutritt sehr lange unverändert, sie giebt schliefslich beim Eintrocknen luftbeständige Dodecaëder. Auch die übersättigte Alaunlösung trocknet in dünnen Schichten auf einer Glasplatte ein, ohne zu krystallisiren; in gröfserer Menge und bei Luftzutritt verdunstend giebt eine solche Lösung zuerst ein modificirtes Salz, das allmälig unter Wärmeentwickelung und bedeutender Volumzunahme in gewöhnlichen Alaun

Uebersättigte Lösungen.

(1) Compt. rend. LXI, 412; Ann. ch. phys. [4] VI, 166; J. pharm. [4] II, 350; Zeitschr. Chem. 1865, 702; kurze Notiz in N. Arch. phys. nat. XXIV, 378.

Uebersättigte Lösungen.

übergeht (1). — D. Gernez (2) fand bei der Wiederholung von Jeannel's Versuchen, dafs 1) die kalt gesättigte Lösung eines Salzes die Krystallisation der übersättigten Lösung desselben Salzes (bei schwefels. Natron, Alaun, schwefels. Zink und essigs. Blei) nicht einleitet; dafs 2) die Lösung des weins. Natrons in zugeschmolzenen Gefäfsen nicht krystallisirt, wenn bei dem Einfüllen die nöthige Vorsicht angewandt wurde, und dafs 3) auch die Hypothese vom Einflufs der Gefäfswandungen nicht begründet ist, sofern in Kolben, die zur Vergröfserung der Oberfläche theilweise mit Glasfragmenten gefüllt waren, die Krystallisation verschiedener Lösungen bei Luftzutritt ganz in derselben Weise und unter denselben Umständen erfolgte, wie ohne diesen Zusatz. Auch bezüglich einer Angabe Jeannel's, dafs verschiedene übersättigte Lösungen ziemlich rasch an der Luft krystallisiren, ohne dafs sich in dieser ein Gehalt an dem festen Salz annehmen läfst, theilt Gernez entgegenstehende Beobachtungen mit. Er findet Seinerseits, dafs alle übersättigten Salzlösungen bei genügender Temperaturerniedrigung in Masse erstarren. Der erforderliche Kältegrad ist für die einzelnen Salze verschieden und auch für ein und dasselbe Salz nach Umständen um einige Grade schwankend. Die übersättigte Lösung des schwefels. Natrons erstarrt, wie Violette gefunden, bei — 8°, die des essigs. und unterschwefligs. Natrons ebenfalls erst unter 0°, die des phosphors. Natrons und essigs. Blei's dagegen bei gewöhnlicher Temperatur. Eine übersättigte Lösung von essigs. Blei erhält sich in einem zugeschmolzenen Glasgefäfse oberhalb 14° auch bei wiederholtem Schütteln unverändert; sie krystallisirt dagegen alsbald, wenn das Gefäfs von aufsen abgekühlt wird, sei es auch nur an einer einzigen Stelle. — Jeannel

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 355. — (2) Compt. rend. LXI, 847; Zeitschr. Chem. 1866, 107.

Uebersättigte Lösungen.

macht in einer neueren Abhandlung (1) darauf aufmerksam, dafs wasserfrei krystallisirende Salze keine übersättigten Lösungen bilden (2) und durch Abkühlung der kochend gesättigten Lösung bei Luftabschlufs oder im leeren Raum immer krystallisiren; die Nothwendigkeit der Berührung mit einer Salzpartikel bliebe demnach auf die wasserhaltigen Salze beschränkt. Bezüglich der letzteren fafst Jeannel die Gründe zusammen, welche Ihm gegen das Vorkommen derselben in der Luft (Pancristallie) und gegen den von Violette und Gernez angenommenen Einflufs derselben sprechen, und führt aufser bekannten Argumenten hierfür an, dafs die übersättigte Lösung des essigs. Natrons durch den Contact eines beliebigen festen Körpers (z. B. eines Stückchens Papier), die des weins. Natrons durch die Berührung mit einem trockenen reinen Glasstab zum Krystallisiren gebracht werde und dafs viele übersättigte Lösungen sich in feuchter Luft erhalten, während sie in trockener auch bei Abhaltung des atmosphärischen Staubes Krystalle ausscheiden. Er schliefst, dafs der doppelte Einflufs der Gefäfswandungen und der umgebenden feuchten Atmosphäre genügt, um die Erscheinungen, welche die übersättigten Lösungen wasserhaltiger Verbindungen darbieten, zu erklären, wenn man annimmt, dafs diese Substanzen in heifsem Wasser besondere Hydrate bilden, die unter den angegebenen Umständen auch nach dem Erkalten fortbestehen können, meistens aber durch den Contact trockener fester Körper und immer durch Berührung mit einer Partikel der gelösten Substanz wieder zerfallen (3).

---

(1) Compt. rend. LXII, 37; Zeitschr. Chem. 1866, 108. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 51. — (3) Vgl. auch Lehrbuch der physikal. und theoret. Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer, 2. Aufl., II. Abth., S. 34 ff.

Optisch-chemische Untersuchungen. Descloizeaux (1) hat die Methode der Untersuchung der optischen Eigenschaften krystallisirter Substanzen und die Anwendung des Polarisationsmikroscops zu diesem Zweck ausführlich beschrieben.

Fluorescenz, Calorescenz (Calcescenz). Bekanntlich wird bei der Erscheinung der Fluorescenz durch Vermittelung der fluorescirenden Körper Licht grösserer Brechbarkeit in solches niederer Brechbarkeit umgewandelt, z. B. ultraviolettes in blaues, oder in grünes u. s. w. Schon vor längerer Zeit hat H. Emsmann (2) vorgeschlagen, diese Erscheinung positive Fluorescenz zu nennen, im Gegensatze zu einer anderen, analogen Erscheinung, deren Vorhandensein Er vermuthet, und welche darin besteht, daſs Strahlen geringerer Brechbarkeit durch Einwirkung geeigneter Körper in Strahlen höherer Brechbarkeit umgewandelt werden. Diese Erscheinung wäre negative Fluorescenz zu nennen und durch sie könnten ultrarothe Strahlen eben so sichtbar gemacht werden, wie es durch die positive Fluorescenz mit den ultravioletten Strahlen gelungen ist. — Die Flamme von an der Luft verbrennendem Wasserstoffgas giebt fast ausschlieſslich ultrarothe Strahlen aus. Daſs ein in dieselbe gehaltener Platindraht glühend wird, also leuchtende Strahlen, das heiſst solche von gröſserer Brechbarkeit, aussendet, daſs der Kalk (bei dem Drummond'schen Lichte) in der Wasserstoffflamme glühend wird u. s. w., wurde als eine Umwandlung von Strahlen niederer Brechbarkeit in solche höherer Brechbarkeit angesehen. C. Akin (3) und J. Tyndall (4) haben unabhängig von einander diesen Gedanken

(1) Ann. min. [6] VI, 557 (1864); Pogg. Ann. CXXVI, 387. — (2) Physikal. Lexicon von Marbach, 2. Aufl. von Cornelius, VI (1859), 1081; Pogg. Ann. CXIV (1861), 651. — (3) The Reader 26 Sept. 1863; Phil. Mag. [4] XXVIII, 554; XXIX, 28, 136. — (4) Phil. Mag. [4] XXVIII, 329; N. Arch. ph. nat. XXII, 41; Pogg. Ann. CXXIV, 36; Phil. Mag. [4] XXIX, 44; Lond. R. Soc. Proc. XIV, 33; Phil. Mag. [4] XXIX, 218; N. Arch. ph. nat. XXII, 188; Lond. R. Soc. Proc. XIV, 476; Phil. Mag. [4] XXIX, 241.

gefafst; die erste Veröffentlichung scheint von Akin herzurühren. Weitere, unzweideutigere Beweise für die Umwandlung von Strahlen geringer Brechbarkeit in brechbarere wurden beigebracht und über die Priorität dieser Beweise ist ein lebhafter Streit zwischen Akin und Tyndall ausgebrochen. Durch wirklich ausgeführte Versuche hat Tyndall den Nachweis dieser Umwandlung geliefert, dadurch, dafs Er zunächst grofse Mengen unsichtbarer Strahlen in einem Punkte sammelte. Zu diesem Zwecke vereinigte er die Licht- und Wärmestrahlen einer electrischen Lampe im Brennpunkte eines Linsensystems, liefs dieselben aber zuvor durch eine hinreichend dicke Schichte einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff gehen. Wie Tyndall schon früher entdeckt hat, absorbirt diese Lösung vollkommen alle sichtbaren, das sind die brechbareren, Strahlen und läfst die wenigst brechbaren, unsichtbaren, die ultrarothen frei durch sich hindurch gehen. In den so erzeugten Brennpunkten unsichtbarer Strahlen sah Tyndall die lebhaftesten Verbrennungserscheinungen und Glühphänomene vor sich gehen. Die (mit Ausschlufs aller chemischen Wirkung) glühenden Metalle sendeten Strahlen jeder Brechbarkeit aus. Eine Umwandlung von Strahlen niederer Brechbarkeit in solche höherer, wie sie in den angedeuteten Versuchen von Tyndall bewerkstelligt wurde, kann in viel einfacherer Weise erzielt werden. Der Berichterstatter (B.) hing an einem dünnen Baumwollfaden ein Stück Flufsspath in der Kochröhre eines gewöhnlichen Stubenofens (eines eisernen und eines thönernen) auf, so dafs das Mineral von den dunkelen Wärmestrahlen der mäfsig heifsen Ofenwände getroffen wurde. Eine Varietät Flufsspath, Chlorophan, wurde schon nach 1 Minute leuchtend, ein gelblicher Flufsspath, unbekannten Fundortes, nach 2 Minuten. Als der Flufsspath den dunkelen Wärmestrahlen nicht frei dargeboten wurde, sondern in einer Glasröhre eingeschlossen war, bedurfte es 18 Minuten, ehe das Leuchten ein-

Fluorescenz, Calorescenz (Calcescenz).

Fluorescenz, Calorescenz (Calcescenz).

trat. Das Glas der Röhre absorbirt (wie bekannt) sehr stark die dunkelen Wärmestrahlen; es wurde rasch sehr heiſs. Es scheint, daſs das Leuchten des Fluſsspathes erst eintrat, als derselbe durch Berührung mit dem erhitzten Glase hinreichend heiſs geworden war, dasselbe aber nicht durch directe Bestrahlung veranlaſst wurde. Die eben beschriebene Erscheinung, sowie die im Focus der unsichtbaren Strahlen unterscheiden sich nicht unwesentlich von jenen der eigentlichen Fluorescenz. Letztere beginnen in dem Augenblicke, in welchem das erregende Licht den fluorescirenden Körper trifft, und währen ungeändert fort, so lange die Körper vom Lichte beschienen sind. Das Leuchten des Fluſsspathes durch Phosphorescenz, das Leuchten des Drahtes u. s. w. durch Glühen tritt aber erst nach längerer oder kürzerer Zeit ein. Das Leuchten des Fluſspathes nimmt, wenn die Umstände dieselben bleiben, anfangs zu, dann ab und scheint zuletzt ganz aufzuhören. Tyndall hat schon hervorgehoben (1), daſs die von Ihm bewirkte Umwandlung der ultrarothen Strahlen des Spectrums des electrischen Lichtes in leuchtende Strahlen sich dadurch von der Fluorescenz unterscheidet, daſs letztere bei gewöhnlicher Temperatur, jene Erscheinung aber erst bei der Glühtemperatur eintritt. Deſshalb giebt Er die früher (nach Emsmann's Vorgang) gewählte Bezeichnung negative Fluorescenz auf und nennt die Erscheinung Calorescenz. Akin hat sie als Calcescenz bezeichnet.

F. J. Pisko (2) hat einige auf Fluorescenzerscheinungen bezügliche Vorlesungsversuche mittelst des electrischen und mittelst des Magnesiumlichtes beschrieben. Derselbe berichtigt Seine frühere Angabe (3) über die Fluorescenz des Cäsiumplatinsulfürs dahin, daſs die ange-

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 164. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 471. — (3) Jahresber. f. 1864, 100.

wandte Lösung keine Spur von dieser Verbindung mehr enthalten und nur durch einen Gehalt an galizischem Steinöl oder Steinkohlentheer fluorescirend gewirkt habe. Eine Lösung von Steinkohlentheer in Schwefelkohlenstoff zeige, nach Beobachtungen von Schrötter, ganz dieselbe Fluorescenz wie jene vermeintliche Cäsiumplatinsulfürlösung; eine solche von galizischem Steinöl in Terpentinöl gebe dieselbe noch intensiver.

Fluorescenz, Calorescenz (Calcescenz).

A. Morren (1) hat gefunden, dafs die als Phosphorescenz bezeichnete eigenthümliche Lichterscheinung, welche manche Geisler'sche Röhren nach längerem Durchgang des Funkenstroms in den Erweiterungen zeigen, niemals mit völlig reinen Gasen eintritt, sondern nur mit Gemengen von Sauerstoff und Stickstoff (etwa 37 pC. des letzteren enthaltend), deutlicher, wenn zugleich eine Spur Kohlensäure oder Salpetersäure zugegen ist, und mit gröfster Intensität, wenn die Röhren Stickstoff, Sauerstoff und schweflige Säure (oder statt dieser eine Spur wasserfreier Schwefelsäure) enthalten. Da nach Seiner Beobachtung im letzteren Falle die Verbindung $2SO_3, NO_3$ entsteht (vgl. bei Schwefelsäure), so leitet Er die erwähnte Lichterscheinung von dem bei der theilweisen Wiederzersetzung dieser Verbindung erfolgenden Uebergang der Schwefelsäure aus dem gasigen in den festen Zustand ab; für die angeführten übrigen Fälle der Phosphorescenz giebt Er jedoch keine Erklärung.

Brechungsvermögen.

Th. P. Dale (2) besprach die Bestimmung der Brechungsindices flüssiger Substanzen; J. H. Gladstone (3) machte summarische Mittheilungen über die verschiedenen Refractionsäquivalente, welche einzelnen unzerlegten Stoffen im freien Zustande und in Verbindungen zukommen.

(1) Ann. ch. phys. [4] IV, 298; Pogg. Ann. CXXVI, 648. — (2) Chem. News XI, 249. — (3) Chem. Soc. J. [2] III, 108; im Ausz. Chem. News XI, 249.

Brechungsvermögen.

A. Schrauf (1) hat aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial und aus eigenen Bestimmungen die Refractionsäquivalente (2) einer Reihe von unzerlegten Stoffen berechnet. In der folgenden Zusammenstellung Seiner Resultate bezeichnet P das Atomgewicht; 𝔐 das Refractionsäquivalent für rothes Licht, und zwar entweder für den dampf- oder gasförmigen Zustand (g), oder für den festen und flüssigen (f), oder endlich für den metallischen (m); unter [𝔐] sind diejenigen reducirten Refractionsäquivalente aufgeführt, welche sich ergeben, wenn das Refractionsäquivalent des Wasserstoffs (= 0,00405) als Einheit gesetzt wird.

	P			𝔐	[𝔐]		P			𝔐	[𝔐]
Aluminium	Al =	27,4	f	0,023404	5,79	Phosphor	P =	31	g	0,019406	4,81
Antimon	Sb	120	m	0,30540	75,59				f	0,075547	18,70
Arsen	As	75	g	0,016350	4,05	Quecksilber	Hg	200	g	0,031800	7,87
			f	0,048755	12,07				c	0,03620	8,96
Baryum	Ba	137	f	0,04628	11,38				f	0,07598	18,81
Beryllium	Be	9,4	f	0,01620	4,01				m	0,39740	98,38
Blei	Pb	208	f	0,10916	27,02	Sauerstoff	O	16	g	0,007824	1,97
			m	0,358	88,60	Schwefel	S	32	g	0,015764	3,94
Bor	B	22	f	0,03710	9,18				f	0,064084	16,13
Brom	Br	80	f	0,043461	10,76	Selen	Se	79,5	m	0,12046	29,81
Calcium	Ca	40	f	0,02726	6,65	Silber	Ag	108	f	0,03668	9,08
Cadmium	Cd	112	f	0,04690	11,61				m	0,13631	33,75
Chlor	Cl	35,5	g	0,022258	5,51	Silicium	Si	28	f	0,03524	8,73
Eisen	Fe	56	m	0,13558	33,56				m	0,13097	32,45
Fluor	Fl	19	f	0,00600	1,45	Stickstoff	N	14	g	0,008428	2,09
Jod	J	127	f	0,076927	19,05	Strontium	Sr	87,6	f	0,03609	8,93
Kalium	K	39,2	f	0,019083	4,73	Titan	Ti	56	f	0,12782	31,67
Kohlenstoff	C	12	f	0,021720	5,01	Wasserstoff	H	1	g	0,00405	1,00
Kupfer	Cu	63,4	f	0,03876	9,60	Wismuth	Bi	210	f	0,10880	26,90
			m	0,07205	17,83				m	0,32647	80,82
Lithium	Li	7	f	0,01356	3,36	Wolfram	W	184	f	0,10766	26,66
Magnesium	Mg	24	f	0,03125	7,74	Zink	Zn	65,2	f	0,02950	7,23
Molybdän	Mo	96	f	0,19690	48,73				m	0,08510	21,01
Natrium	Na	22	f	0,014122	3,68	Zinn	Sn	118	f	0,078516	19,70
						Zirkon	Zn	44,8	f	0,07702	19,01

(1) Mittheilung der Resultate : Wiener acad. Anz. 1865, 69; Pogg. Ann. CXXVI, 177; CXXVII, 175, 344; Zeitschr. Chem. 1866, 167; Instit. 1865, 319; die ausführliche Abhandlung Wien. Acad. Ber. LII (2. Abth.), 176. — (2) Ausgehend von der Newton'schen Formel für das Brechungsvermögen $m = \frac{n^2 - 1}{d}$, in welcher n den Brechungs-

Schrauf berechnet aus diesen Zahlen unter der Annahme, daſs alle Elemente aus einer Urmaterie bestehen (welche Atome von variabler Gröſse bilde und je nach der Zahl und Gröſse dieser Atome, die sich zu einer Gruppe vereinigen, den einen oder den anderen Grundstoff erzeuge), die Werthe der optischen Atomzahlen $\left(\frac{[\mathfrak{M}]}{P}\right)$, d. h. das Product aus der Anzahl der physikalischen Atome in deren Gröſse, und bespricht die Regelmäſsigkeiten, welche diese Zahlen bei ähnlichen Grundstoffen darbieten. Wir verweisen bezüglich dieser Betrachtungen wie bezüglich der theoretischen Untersuchungen über die Theorie des Refractionsvermögens und Verwandtes auf die ausführliche Abhandlung.

Die Wellenlängen einer gröſseren Zahl der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums sind von Ångström (1) und von L. Ditscheiner (2) bestimmt worden. Spectralanalyse.

F. Melde (3) machte Mittheilung über die Absorption des Lichtes durch farbige Flüssigkeiten. Seine an Lösungen von Carmin, chroms. Kali und schwefels. Kupferoxydammoniak einerseits und an weingeistigen Lösungen von Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure andererseits gemachten Beobachtungen ergaben, daſs die Absorptions-

exponenten bezeichnet, und von der Cauchy'schen Formel $n = \frac{A + B}{\lambda^2}$, in welcher A den Refractions- und B den Dispersionscoëfficienten bezeichnet, wendet Schrauf für das Refractionsvermögen M die Formel $M = \frac{A^2 - 1}{d}$ an. Das Product des Atomgewichtes P in das Refractionsvermögen M ist das Refractionsäquivalent $\mathfrak{M}$. Das Refractionsäquivalent einer Verbindung ist gleich der Summe der Refractionsäquivalente der Bestandtheile. — Vgl. Jahresber. f. 1864, 102. — (1) Aus Oefversigt af k. Vetensk. Acad. Förh. No. 2 in Pogg. Ann. CXXIII, 489. — (2) Wien. Acad. Ber. L (2. Abth.), 296; LII (2. Abth.), 289. — (3) Pogg. Ann. CXXIV, 91; CXXVI, 264; Zeitschr. Chem. 1865, 185; 1866, 13.

Spectralanalyse. streifen einer und derselben Substanz nicht unter allen Umständen eine unveränderliche Lage behaupten, sondern bei Gegenwart anderer nicht chemisch einwirkender Substanzen, welche ebenfalls Absorptionsstreifen oder Bänder erzeugen, häufig entweder verschoben werden oder verschwinden. Aus zwei nicht zusammenfallenden Streifen verschiedener Substanzen kann bei einem bestimmten Intensitätsverhältnifs derselben ein mittlerer Streifen entstehen. Auch verrücken manche (nicht alle) Substanzen, welche die eine Seite des Spectrums absorbiren, die auf der entgegengesetzten Seite liegenden Absorptionsstreifen anderer Substanzen (die Absorptionsstreifen der ammoniakalischen Carminlösung werden z. B. durch chroms. Kali und schwefels. Kupferoxydammoniak verschoben, jene des Anilinblaus werden durch Pikrinsäure nicht verändert). Bei Carmin, Fuchsin und Anilinblau konnte Melde einen Einflufs der Temperatur auf die Absorption nicht wahrnehmen; bei chroms. Kali, Eisenchlorid, Pikrinsäure und dinitrophenyls. Natron dehnt sich die Absorption bei steigender Temperatur vom blauen nach dem rothen Ende des Spectrums aus. Melde hat ferner experimentell festgestellt, dafs Verringerung der Dicke der durchstrahlten Schichte auf die Absorptionserscheinung denselben Einflufs übt, wie eine entsprechende Verdünnung der Lösung bei gleichbleibender Dicke der Schicht. Bezüglich der Einzelresultate verweisen wir auf die durch Abbildungen erläuterten Abhandlungen. — Feufsner (1) hat über denselben Gegenstand Mittheilung gemacht. Die Lage der Streifen im Spectrum der neutralen schwefels. Indigolösung wird nach Seiner Beobachtung durch chroms. Kali und mehr noch durch schwefels. Kupferoxyd geändert. Mit steigender Temperatur sah Feufsner bei sämmtlichen von Ihm untersuchten farbigen Lösungen (unorga-

(1) Berl. Acad. Ber. 1865, 144; Zeitschr. Chem. 1865, 448; Phil. Mag. [4] XXIX, 471.

Spectralanalyse.

nischer Salze) das Absorptionsvermögen zunehmen, und zwar beträchtlicher bei Chlormetallen als bei anderen Salzen. Zuweilen (so bei Kobaltchlorür) zeigen sich in höherer Temperatur dunkele Streifen, von welchen bei gewöhnlicher Temperatur keine Andeutung vorhanden ist. Diejenige Stelle des Spectrums, welche bei steigender Temperatur der Lösung am längsten sichtbar bleibt, ist nicht genau identisch mit derjenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und Vermehrung der Dicke der Schicht zuletzt noch übrig bleibt. Da die Aenderungen des Spectrums mit steigender Temperatur ganz stetig erfolgen, so scheinen sie nicht von chemischen Umsetzungen abhängig zu sein.

E. Diacon (1) hat mit ähnlichem Resultat wie Mitscherlich (2) den Einflufs studirt, welchen die nichtmetallischen Elemente auf die Spectra der Metalle üben; Seine Beobachtungen veranlassen Ihn jedoch zu der Annahme, dafs auch die von Mitscherlich beschriebenen Spectren der Chlormetalle gleichzeitig noch die der Oxyde oder Metalle, obwohl untergeordnet, enthalten. Die reinen Spectren der Chlormetalle erhielt Diacon, indem Er die letzteren in einer Chlorknallgasflamme erhitzte (eine in der Abhandlung beschriebene Vorrichtung erlaubte den Versuch ohne Belästigung auszuführen), die der Brom- und Jodmetalle wurden dagegen von Ihm nicht im reinen Zustande beobachtet. Da Er gefunden hatte, dafs in den Spectren, welche die Chlormetalle beim ersten Einführen in das Leuchtgasgebläse für kurze Zeit geben, die eigenthümlichen Spectren der Oxyde und Chlormetalle übereinander liegen, so folgerte Er, dafs es zur Feststellung der characteristischen Linien der Haloïdspectren überhaupt (wenigstens der alkalischen Erdmetalle, des Kupfers und

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 5; Chem. News XII, 243, 255; Sill. Am. J. [2] XLI, 250. — (2) Jahresber. f. 1862, 81; f. 1864, 112.

Spectral-analyse. des Wismuths) genüge, diejenigen Spectren, welche die Haloïdmetalle im Leuchtgasgebläse vorübergehend zeigen, mit jenen zu vergleichen, welche die Oxyde geben. Entweder erscheinen in den Haloïdspectren bloſs einzelne Linien der Oxyde, aber zuweilen mit gröſserer Intensität (Chlor- und Brombaryum; Chlorstrontium giebt die orange und die blaue Linie des Strontians nicht), oder die Haloïdverbindungen geben überhaupt kein deutliches Spectrum (Chlorverbindungen der Alkalimetalle), oder es treten neue Linien auf. Bromstrontium zeigt eine rothe Linie, die weder in dem Spectrum des Strontians, noch in dem des Chlorstrontiums sichtbar ist; auch Bromcalcium zeigt zwei neue rothe Linien. Eigenthümliche und besonders characteristische Linien, bezüglich deren näherer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen müssen, geben ferner Chlor- und Bromkupfer, Jodbaryum und Jodwismuth, Fluorbaryum, -strontium und -calcium. Diacon hält es hiernach wie Mitscherlich für möglich, durch spectralanalytische Untersuchung nicht bloſs die Metalle, sondern auch die Haloïde nachzuweisen, obschon die von Ihm in dieser Absicht angestellten Versuche, über welche Er nur allgemeinere Mittheilungen macht, nicht in allen Fällen das gewünschte Resultat gaben. Er empfiehlt zur Erkennung des Chlors und Broms eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle noch glühend mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung zu bringen und die Perle dann vor dem Spalt des Spectralapparates in das Leuchtgasgebläse einzuführen, im Wesentlichen also die bekannte Löthrohrreaction spectralanalytisch zu verwerthen. Chlor und Brom lassen sich neben einander erkennen; bei Anwesenheit mancher Metalle ist jedoch die Abscheidung des Haloïdes und Darstellung des Kupfersalzes nothwendig. Zur Nachweisung des Jods, die schwieriger gelingt, ist das Kupferoxyd durch Wismuthoxyd zu ersetzen. Fluor läſst sich dagegen, wenn es zuvor an Calcium gebunden wird, sehr leicht an einer grünen, in der Nähe von Tl*α*

liegenden Linie erkennen, die diese Verbindung bei genügend hoher Temperatur (im Gebläse) zeigt. Spectralanalyse.

A. Morren (1) hat die Flammenspectren einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen untersucht in der Absicht, die Natur der äufseren blauen Hülle, welche nach der gewöhnlichen Annahme die Flamme des Kohlenoxydgases, nach Attfield (2) aber glühender Kohlendampf ist, festzustellen. Morren fand das schwierig zu beobachtende Spectrum dieses Flammentheils bei allen an der Luft brennenden Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme des Kohlenoxyds identisch, und sowohl von dem Spectrum der Kohlenoxydflamme, als von jenem, welches das durch Electricität erhitzte sehr verdünnte Grubengas zeigt, verschieden. Als grünlich-blauer Lichtpunkt von grofser Intensität und mit genau denselben Spectrallinien tritt diese Flammenzone auf, wenn Kohlenwasserstoffe in Sauerstoff verbrannt werden, als grünlich-weifse Lichtkugel von blendendem Glanz, wenn Sauerstoff in die Flamme des Cyangases eingeleitet wird, oder unter Abscheidung von Kohlenstoff, wenn man den Funkenstrom eines kräftigen Inductionsapparates durch Cyangas übergehen läfst; in diesen beiden Fällen wird das Spectrum des Stickstoffs nicht und das des Cyans nur untergeordnet wahrgenommen. Alle gasförmigen Kohlenwasserstoffe, sowie Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlenoxyd geben beim Durchgang des Funkenstroms dasselbe Spectrum, neben welchem bei Schwefelkohlenstoff ein continuirliches Spectrum des Schwefels, bei Kohlenoxyd unter Abscheidung von festem Kohlenstoff das der Kohlensäure zum Vorschein kommt. Da in den zuletzt genannten Fällen der Sauerstoff ausgeschlossen ist, so betrachtet Morren die Richtigkeit von Attfield's Ansicht als be-

(1) Ann. ch. phys. [4] IV, 305 nebst Abbildung des Spectrums des Kohlenstoffdampfes. — (2) Jahresber. f. 1862, 33; f. 1863, 113. Vgl. auch Zamminer's Jahresber. für Physik f. 1856, 124.

Spectralanalyse.

wiesen. Bezüglich der von Ihm aufgestellten Theorie der Flamme vgl. bei Verbrennung.

Um die hellen Spectrallinien der Metalle und des Natriums insbesondere in dunkele Absorptionslinien zu verwandeln, verbrennt H. G. Madan (1) das Metall in einem Strom von Sauerstoff (eine tubulirte Glocke wird mit Sand gesperrt, durch welchen eine gebogene Glasröhre gesteckt ist, die einen langsamen Strom von Sauerstoff zuführt; eine das Metall enthaltende und bis zur Entzündung desselben erhitzte eiserne Schale wird in der Glocke aufgehängt, durch eine im Tubulus befestigte Glasröhre werden Stücke des Metalls nachgetragen). Das auf das brennende Metall gerichtete Spectroscop zeigt ein continuirliches Spectrum und auf diesem die von der absorbirenden Wirkung der Dämpfe herrührenden dunkelen Linien. — Einfacher noch gelingt die Umkehrung der glänzenden Natriumlinie nach L. Meyer (2), indem man das Metall in einer flachen eisernen Schale durch eine kleine Gasflamme bis zum Schmelzen erhitzt und das Spaltfernrohr des geneigt aufgestellten Spectroscops schräg von oben auf die Lichterscheinung richtet. Bei zu schwachem Erhitzen erscheint nur ein continuirliches Spectrum, bei zu starkem die gelbe Linie. Eine etwa auf dem Metall gebildete Haut läfst sich entfernen, indem man dasselbe von oben durch die abwärts gerichtete Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt.

W. Huggins (3) hat die Ergebnisse Seiner im vorjährigen Berichte (S. 115) angeführten Untersuchung ausführlich veröffentlicht. Sie umfafst für eine gröfsere Zahl von Metallen den zwischen den Fraunhofer'schen Linien a und H sichtbaren Theil der electrischen Spectren, welche

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 338; Zeitschr. Chem. 1865, 464. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 464; Phil. Mag. [4] XXX, 390. — (3) Pogg. Ann. CXXIV, 275, 621.

nach genauen Messungen in vier Tafeln zusammengestellt und mit den Linien des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und der Kohlensäure (des Spectrums der atmosphärischen Luft) verglichen sind. Spectralanalyse.

Laborde (1) machte Mittheilung über die Erzeugung electrischer Spectren und beschrieb ein „vereinfachtes Verfahren der Spectralanalyse", darin bestehend, daſs man den Inductionsfunkenstrom zwischen dem zu prüfenden Metall (Legirung oder Salzlösung) als *einem* Pol und bekannten reinen Metallen (welche in Form von Stiften in einer drehbaren Kupferscheibe, dem „contrôleur métallique" befestigt sind) als *anderem* Pol übergehen läſst und die Intensität des Stroms so weit verringert, daſs die Spectrallinien in der Mitte durchbrochen erscheinen. Identität der oberen und unteren Hälfte der Linien ergiebt die Natur des Metalls.

Von ausführlichen Mittheilungen, welche Brassack (2) über die electrischen Metallspectren gemacht hat, können wir hier nur Folgendes anführen. Brassack bestimmte den Gewichtsverlust der verschiedenen Metalle, wenn sie als Electroden den Durchgang des electrischen Funkens vermitteln (nur das Platin ändert hierbei sein Gewicht nicht und liefert demnach auch kein eigenthümliches Spectrum) und berechnet aus diesem Gewichtsverlust p, dividirt durch die Secundenzahl t des Stromdurchganges ihre relative Reactionsfähigkeit, unter der Annahme, daſs eine Secunde zur Beobachtung und Erkennung der characteristischen Spectren genüge. Der Werth p : t beträgt für die verschiedenen Metalle 7 bis 300 Hundert-Milliontel Gramme. — Zur qualitativen Prüfung von Metalllegirungen empfiehlt Brassack, den Funkenstrom eines (durch zwei Bunsen'-

(1) Compt. rend. LX, 58; Instit. 1865, 19; J. pharm. [4] I, 199. — (2) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. IX, 185; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IV, 87.

Spectral-analyse. sche Elemente in Thätigkeit gesetzten und mit einer grofsen Leidener Flasche verbundenen) Inductionsapparates zu beobachten, welcher in möglichster Nähe der Spaltöffnung des Spectralapparates (nur 4″ von demselben entfernt) zwischen Stückchen der Legirung übergeht.

A. von Waltenhofen (1) kam bei der spectralanalytischen Untersuchung des electrischen Lichtes in sehr verdünnten Gasen zu dem Ergebnifs, dafs 1) von jedem einzelnen Spectrum, in Uebereinstimmung mit der von Plücker aufgestellten Regel, bei zunehmender Verdünnung die weniger brechbaren Streifen früher erlöschen, als die brechbareren, und 2) wenn mehrere Spectren über einander gelagert erscheinen, die Reihenfolge des Verschwindens unter denselben Umständen von der relativen Intensität der Spectren abhängig ist. Er folgert, dafs wenn aus einem Spectrum bei steigender Verdünnung die brechbareren Streifen früher erlöschen als die weniger brechbaren von gleicher Helligkeit, zwei Spectra über einander gelagert sind und das Gas daher zusammengesetzt ist. Da im Spectrum des Stickstoffs die violetten Streifen früher unsichtbar werden als manche blaue und grüne von gleicher Helligkeit, so hält v. Waltenhofen die zusammengesetzte Natur dieser Gase für wahrscheinlich.

J. Janssen (2) machte weitere Mittheilungen über die tellurischen Linien des Sonnenspectrums, welche Seine frühere Angabe, dafs dieselben wohl zu dem Gehalt der irdischen Atmosphäre an Wassergas in Beziehung stehen, nicht aber von Wasserdunst oder tropfenförmigem Wasser (Nebel, Wolken) abhängig sind, bestätigen. In gröfseren Höhen treten die der Sonne eigenthümlichen Linien schärfer hervor, während die tellurischen an Intensität abnehmen. Letztere überwiegen in dem weniger brechbaren

(1) Dingl. pol. J. CLXXVII, 38. — (2) Compt. rend. LX, 213; Instit. 1865, 53; Pogg. Ann. CXXVI, 480; Phil. Mag. [4] XXX, 78.

Theil des Spectrums; namentlich sind fast alle zwischen A und B liegenden Linien tellurischen Ursprungs. — A. Secchi (1), welcher denselben Gegenstand gleichfalls besprochen hat, beharrt bei Seiner früheren Ansicht (2). Spectralanalyse.

(1) Compt. rend. LX, 379; Pogg. Ann. CXXVI, 485. — (2) Jahresber. f. 1863, 108. — Von auf Gestirne bezüglichen spectralanalytischen Untersuchungen machen wir hier noch folgende namhaft. A. Secchi (Compt. rend. LX, 1167; Phil. Mag. [4] XXX, 78) beobachtete in den Spectren von Saturn und Jupiter gemeinschaftliche und von den tellurischen theilweise verschiedene Absorptionsstreifen. Dasselbe fand W. Huggins (Chem. News XI, 270; Sill. Am. J. [2] XL, 78), Dessen frühere entgegenstehende Angabe (Jahresber. f. 1864, 115) demnach auf einem Irrthum der angeführten Quellen beruhte. Das Spectrum des Mars zeigt nach Huggins mehrere Gruppen von Absorptionslinien im Blau; im Spectrum der Venus und des Mondes sind keine eigenthümlichen Absorptionslinien sichtbar. Alle Fixsternspectra enthalten zahlreiche dunkle Linien; fast alle (α Orionis und β Pegasi ausgenommen) zeigen die Linien des Wasserstoffs, die meisten auch die des Natriums, Magnesiums und Eisens. (Vgl. auch Chem. News XI, 175.) Der grofse Nebel im Schwertgriff des Orion, welcher bisher als wahrscheinlich durch dichtgedrängte Fixsterne gebildet betrachtet wurde, ergab sowohl W. Huggins (Lond. R. Soc. Proc. XIV, 39; Sill. Am. J. [2] XL, 183; Chem. News XI, 187; Instit. 1865, 283) als Secchi (Compt. rend. LX, 543; Instit. 1865, 107; Chem. News XI, 136) nicht ein continuirliches Spectrum wie die Fixsterne, sondern drei scharfe grüne Linien auf dunklem Grunde wie die planetarischen Nebel (Jahresber. f. 1864, 115). — Ansichten über die physikalische Beschaffenheit der Sonne haben dargelegt Faye (Compt. rend. LX, 89, 138, 468; Instit. 1865, 17, 25, 36), Chacornac (Compt. rend. LX, 170), A. Secchi (Compt. rend. LX, 466; LXI, 925; Instit. 1865, 92) und E. Gautier (N. Arch. ph. nat. XXIV, 21). Faye nimmt bezüglich der Gestirne überhaupt an, dafs in dem Erkalten einer im Raum isolirten fluiden und bis zu einer Temperatur, bei welcher die Materie der Sphäre molecularer Anziehung entrückt ist, erhitzten Masse drei Phasen zu unterscheiden sind. 1) Die des Gaszustandes oder der vollständigen Dissociation, mit geringer und oberflächlicher Lichtentwickelung, sofern das Licht der tieferen Schichten durch die äufseren absorbirt wird. In diesem Zustand befindliche Weltkörper (planetarische Nebel) zeigen ein Spectrum mit hellen Linien auf dunklem Grunde. 2) Phase der Abkühlung der äufsersten Schicht bis zu einer Temperatur, bei welcher moleculare Anziehung thätig wird. Es entsteht durch chemische Reaction eine Photosphäre mit intensiver

Einfache Spectroscope verschiedener Construction beschrieben H. Rexroth (1) und J. Browning (2); solche mit einer Batterie von Flintglas- oder Schwefelkohlenstoffprismen J. P. Cooke d. jüngere (3), L. M. Rutherfurd (4), W. Huggins (5) und J. P. Gassiot (6). J. P. Cooke d. j. (7) beschrieb ferner einen Apparat, um die mittelst des Prisma's erzeugten Metallspectren zur Demonstration vergröfsert auf eine Fläche zu projiciren.

Chemische Wirkungen des Lichts.

W. C. Wittwer (8) hat die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser zum Gegenstande einer neuen Mittheilung gemacht (9). Er stellt sich zunächst die Frage zur Beantwortung, ob die Rückwirkung des während der Insolation des Chlorwassers gebildeten Salzsäure auf die weitere Chlorwasserzersetzung wirklich so bedeutend sei und so gänzlich unbestimmbaren Gesetzen gehorche, wie Bunsen (10) behauptete, oder ob dieses nicht der Fall sei. Er setzte zu

Ausstrahlung von Wärme und Licht, von welchen letzteres aus bedeutender Tiefe der Photosphäre stammt; das Spectrum ist continuirlich mit dunkeln Linien : Gegenwärtiger Zustand der Sonne. 3) Durch fortwährende Abkühlung tritt ein Zustand gleichförmiger Dichte ein; die Photosphäre nimmt flüssige oder teigige Beschaffenheit an und eine besondere Atmosphäre scheidet sich ab. Das Spectrum des wenig leuchtenden Gestirns zeigt nur noch atmosphärische Linien : Geologische Periode. — Ein Resumé der Resultate, welche die Anwendung der Spectralanalyse auf Himmelskörper geliefert hat, gab A. Secchi (N. Arch. ph. nat. XXIII, 145). — (1) Zeitschr. anal. Chem. III, 448. (2) Rep. 34. Br. Assoc., Notices and Abstracts, 9. — (3) Sill. Am. J. [2] XL, 305; Phil. Mag. [4] XXXI, 110. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 129; Chem. News XI, 244; Pogg. Ann. CXXVI, 363. Vgl. auch Bemerkungen von L. Ditscheiner Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 563. — (5) Pogg. Ann. CXXIV, 275. — (6) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 320. — (7) Sill. Am. J. [2] XL, 243. — (8) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 63. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1855, 172, 174. — (10) Jahresber. f. 1855, 173.

diesem Zwecke drei Glasröhren, die mit demselben Chlorwasser gefüllt waren, der Bestrahlung durch das Sonnenlicht aus; die eine ununterbrochen zwei Stunden lang, die andere je eine Stunde lang, so dafs die Bestrahlung der einen begann, wenn die der anderen aufhörte. Er berechnete dann nach Seiner Methode die Insolation für die ganze Zeitdauer aus den Aenderungen, die mit dem Chlorwasser vor sich gegangen waren, das die ganze Zeit hindurch im Lichte lag, und ferner nahm Er die Summe der Insolationen, welche sich nach den Aenderungen berechneten, welche das Chlorwasser in den zwei, kürzere Zeit exponirten Röhren erlitt. Die Insolation, welche auf diese beiden Arten gefunden wurde, wich um 3,78 pC. von dem Mittelwerthe der zwei Resultate ab. Dabei sind nur solche Versuche benutzt, bei denen die Bedingungen erfüllt sind, welche Wittwer als erforderlich für Zulässigkeit Seiner Methode angiebt. Er spricht aus, die Grundlage der Aenderung, welche das Chlorwasser im Lichte erleide, sei diese, dafs die Menge des verschwindenden Chlors dem Producte aus der Stärke des Chlorwassers in die Stärke des Lichtes proportional sei, dafs aber noch Nebenwirkungen eintreten, von denen eine die Absorption des Lichtes in den einzelnen Schichten des Chlorwassers sei. Die genaue Theorie des Vorganges bietet Schwierigkeiten, und es scheint Wittwer daher am zweckmäfsigsten für die Correction, welche durch die Dicke der Chlorwasserschichten u. s. w. nöthig wird, die empirische Formel

Chemische Wirkungen des Lichts.

$$i = 1000 \left(\frac{d}{8}\right)^{3/4} \log \frac{S}{s} \cdot e^{0,106(S+s)}$$

zu benutzen, in welcher d den Röhrendurchmesser in Pariser Linien, S und s die Stärke des Chlorwassers vor und nach der Insolation und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Die Summe der hiernach für hinreichend kurze Zeitabschnitte berechneten Insolationen giebt dann die Insolation während einer längeren Zeit. Wittwer glaubt, aus der durch Insolation bewirkten

Chemische Wirkungen des Lichts.

Chlorwasserzersetzung müfsten sich die Wärmeäquivalente des Lichtes berechnen lassen. Nach Favre und Silbermann (1) entwickele 1 Grm. Wasserstoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 34462 Wärmeeinheiten, bei seiner Verbindung mit Chlor 23783. Gehe in Folge der Lichtwirkung 1 Grm. Wasserstoff von dem Sauerstoffe des Wassers zum Chlor über, so müfste die dabei thätig gewesene Lichtmenge ein Aequivalent für (34462 — 23783) = 10679 Wärmeeinheiten sein. In einer Note bemerkt Wittwer noch, dafs wenn mit Hülfe des Lichtes in den Pflanzen Kohlenstoff reducirt werde, das Licht das Aequivalent für so viele Wärmeeinheiten sein müsse, als die entstandenen organischen Verbindungen bei dem Verbrennen entwickeln.

A. M' Dougall (2) hat, im Wesentlichen nach dem von Bunsen und Roscoe (3) beschriebenen Verfahren, die relative Empfindlichkeit des photographischen Silberpapiers bestimmt und festgestellt, dafs diese Empfindlichkeit bei gleichem Gehalt des Papiers an Chlor oder Brom nur von diesen, nicht aber von der Natur des mit den Haloïden ursprünglich verbundenen Metalls (NH_4, Na, K, Ba) abhängig ist, und dafs mit steigender Concentration der Lösung der Haloïdsalze, in welche das Papier eingetaucht wird, die Empfindlichkeit desselben zunimmt, aber für verschiedene Salze nicht in demselben Verhältnifs.

A. Schrötter (4) fand, indem Er einen Apparat mit Linse und Prisma von Bergkrystall anwandte, den ultravioletten Theil des Spectrums des Magnesiumlichtes mindestens sechsmal so breit als den sichtbaren. Chlorknallgas wird nach Demselben durch Magnesiumlicht in wenigen Secunden entzündet (5), Chlorsilber in derselben

(1) Jahresber. f. 1852, 18. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 188. — (3) Jahresber. f. 1863, 101. — (4) Wien. acad. Anz. 1865, 77; J. pr. Chem. XCV, 190; Instit. 1865, 352; J. pharm. [4] II, 410. — (5) Dieselbe Beobachtung hat auch Lallemant gemacht (Bull. soc. chim. [2] III, 178).

Zeit gebläut. Die durch Insolation leuchtend werdenden Substanzen erhalten dieselbe Eigenschaft im Magnesiumlicht in einigen Augenblicken.

Magnetismus von Salzen.

Wiedemann (1) hat das magnetische Verhalten einiger Salze des Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Eisenoxyduls und des Eisen- und Chromoxydes im festen Zustand und in Lösung untersucht. Er bestimmte die Gröfse ihres temporären magnetischen Momentes mittelst eines besonderen, in der Abhandlung beschriebenen Torsionsapparates (ein an dem neusilbernen Torsionsfaden befestigter Messingstab trug nebst dem zur Ablesung des Drehungswinkels bestimmten Spiegel einen horizontalen, von Nord nach Süden gerichteten Messingarm, an welchem ein kleines mit einer Marke versehenes Glaskölbchen befestigt war, das mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wurde; vor diesem Kölbchen befand sich in der Richtung von Ost nach West der Electromagnet), nachdem Er zunächst festgestellt hatte, dafs die magnetische Anziehung dem Quadrate des magnetischen Momentes des anziehenden Electromagneten proportional ist und dafs demnach zwischen dem temporären magnetischen Moment des mit festen Salzen oder Salzlösungen gefüllten Glasgetäfses und der magnetisirenden Kraft directe Proportionalität stattfindet. — Wurde von dem magnetischen Moment, welches das mit Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln und von verschiedener Concentration gefüllte Gefäfs durch die magnetisirende Kraft *Eins* erhielt, dasjenige Moment abgezogen, welches das mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Gefäfs durch dieselbe Kraft annahm,

(1) Vorläufige Anzeige Berl. Acad. Ber. 1865, 280; ausführliche Abhandlung Pogg. Ann. CXXVI, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 705; Phil. Mag. [4] XXX, 366.

Magnetismus von Salzen.

und wurde dasselbe Verfahren auf verschiedene Salze und bei verschiedenen Temperaturen angewandt, so ergab sich 1) das magnetische Moment der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Salze für sich der in der Volumeinheit der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge derselben direct proportional und von dem Lösungsmittel unabhängig; und 2) bei steigender Temperatur abnehmend, und zwar bei allen untersuchten Salzen in gleichem Verhältniſs.

Bezeichnet t die Temperatur, m_0 das temporäre magnetische Moment bei 0^0, m_t dasselbe bei t, so ist sehr annähernd $m_t = m_0 (1 - 0{,}00325\, t)$. Es ist bemerkenswerth, daſs die Abnahme des magnetischen Momentes sich nicht sehr verschieden zeigt von der Abnahme der electrischen Leitungsfähigkeit des Metalls bei denselben Temperaturveränderungen. — Aus den auf die Salze verschiedener Metalle bezüglichen Versuchsergebnissen Wiedemann's heben wir die folgenden hervor. Es bezeichnet m den specifischen Magnetismus der Salze nach Wiedemann's Definition, d. h. das durch die magnetisirende Kraft *Eins* in denselben erregte magnetische Moment, dividirt durch das in der Volumeinheit enthaltene Gewicht des Salzes; μ diejenigen Werthe, welche sich durch Multiplication von m mit dem Atomgewicht des Salzes ergeben.

A. Bestimmungen mit Salzlösungen (alle Angaben beziehen sich, mit Ausnahme des schwefels. Eisenoxydulammoniaks, auf das wasserfreie Salz. Für die aus mehreren Versuchen abgeleiteten Mittelzahlen ist die Zahl der Versuche in Klammern beigesetzt).

	m	μ		m	μ
NiO, SO_3	18,40	1426	MnO, SO_3	62,18	4695
NiO, NO_5	15,67	1433	MnO, NO_5	52,46	4698
NiCl	21,54	1400	$MnO, C_4H_3O_3$	53,08	4586
			MnCl (2)	74,74	4706
CoO, SO_3	41,52	3218			
CoO, NO_5	33,98	3109	$Cr_2O_3, 3\,SO_3$ (2)	19,40	3812
CoCl	47,08	3058	$Cr_2O_3, 3\,NO_5$ (3)	15,46	3705
			Cr_2Cl_3 (2)	25,15	3988
FeO, SO_3 (3)	51,35	3904			
FeO, NO_5 (2)	42,91	3861	$Fe_2O_3, 3\,SO_3$ (2)	46,48	9296
FeCl	60,78	3858	$Fe_2O_3, 3\,NO_5$	38,89	9410
$FeOSO_3, NH_4OSO_3 + 6\,HO$	19,35	3795	Fe_2Cl_3 (3)	59,34	9633

Magnetismus von Salzen.

B. Bestimmungen mit festen Salzen (diese wurden fein gepulvert mit geglühter Kieselsäure oder mit trockenem Chlorkalium innig gemengt in das Kölbchen gegeben. Auch hier beziehen sich die Zahlenwerthe auf die wasserfreien Salze, das schwefels. Eisenoxydulammoniak ausgenommen).

	m	μ		m	μ
$FeO, SO_3 + 7HO$	46,87	3688	MnO, SO_3 kryst.	60,92	4600
$FeCl$	57,71	3660	CoO, SO_3 kryst.	38,09	2950
$\left.\begin{matrix}FeO, SO_3\\NH_4O, SO_3\end{matrix}\right\} + 6HO$	20,81	4078	CoO, SO_3 (2)	38,66	2996
			Fe_2Cl_3	55,41	9000

Aus diesen Zahlen folgt 3) bei den analog zusammengesetzten Salzen desselben Metalls ist das Product des specifischen Magnetismus desselben mit ihrem Atomgewicht constant, oder es ist der Magnetismus je eines Atoms dieser Verbindungen (auch bei den den Sauerstoffsalzen correspondirenden Haloïdsalzen) derselbe. Die mittleren magnetischen Momente je eines Atoms der Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Manganoxydulsalze verhalten sich wie 142 : 313 : 387 : 468. Der Magnetismus eines Atoms der Kobaltsalze ist nahezu das Mittel des Magnetismus der Nickel- und Manganoxydulsalze; jener der Eisenoxydulsalze steht in der Mitte zwischen dem der Kobalt- und Manganoxydulsalze. Die verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls, wie FeO und Fe_2O_3, besitzen verschiedenen Magnetismus und für dasselbe Oxyd ist derselbe mit dessen Form veränderlich: er ist geringer bei dem durch Dialyse in löslicher Form erhaltenen und bei dem in basischen Salzen existirenden Eisenoxyd, als bei dem krystallinischen oder in sauren Salzen enthaltenen. 4) Der Magnetismus der trocknen Salze ist nahezu derselbe wie der der Lösungen; auch das Krystallwasser ändert den Magnetismus der wasserfreien Salze nicht wesentlich. Wiedemann hat noch gefunden, daſs auch die unlöslichen Salze der genannten Metalle, soweit sie beim Auswaschen mit heiſsem Wasser nicht zersetzt werden, bezüglich des Werths μ mit den löslichen übereinstimmen; Er leitet aus Seinen Resultaten den Satz als wahrscheinlich ab, daſs in allen ähnlich constituirten Salzen eines Metalls das

Atom des letzteren durch gleiche magnetisirende Kräfte einen gleichen temporären Magnetismus erhält. Bezüglich des umfangreichen Details der Versuche, sowie bezüglich der theoretischen Betrachtungen, welche Wiedemann an die Darlegung Seiner Resultate knüpft, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Entwickelung von Electricität durch Erstarrung.

G. Weidinger (1) hat an erkalteten Blöcken von warm zerriebener Cacaomasse starke electrische Erscheinungen wahrgenommen. Werden solche (10 bis 20 Pfund schwere) Blöcke aus der Metallform, in die sie gegossen wurden, auf einen hölzernen Tisch gebracht und das vorher auf die Oberfläche des warmen Kuchens aufgedrückte (zum Bezeichnen dienende) Argentanschild mit einem Messer berührt, so springen zwischen diesem Metallblech und dem Messer starke Funken über.

Fortpflanzung der Electricität in Gasen und Dämpfen.

A. Morren (2) untersuchte die electrische Leitfähigkeit verdünnter Gase; Hempel (3) theilte Beobachtungen darüber mit, dafs Untersalpetersäuredampf und die mit solchem Dampf imprägnirte Luft dieses Leitungsvermögen in sehr hohem Grade besitzt.

A. de la Rive (4) machte vorläufige Mittheilung über die electrische Leitfähigkeit sehr verdünnter metallischer Dämpfe, wie sie der in einer Stickstoffatmosphäre von 2 bis 3^{mm} Druck zwischen Metallspitzen übergehende electrische Flammenbogen liefert. Er fand dieselbe viel gröfser als bei verdünnten Gasen, und zwar am gröfsten bei Silber, Kupfer und Aluminium, schwächer bei Zink, Cadmium und Magnesium; die Erscheinung des ge-

(1) Chem. Centr. 1865, 109. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 325; Phil. Mag. [4] XXXI, 319. — (3) Compt. rend. LXII, 58; Chem. Centr. 1866, 175. — (4) Compt. rend. LX, 1002; Phil. Mag. [4] XXIX, 553.

schichteten Lichtes (1) tritt hierbei ebenfalls auf. Platin gab keine Dämpfe, Eisen nur Spuren.

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

F. M. Raoult (2) hat Untersuchungen über die electromotorischen Kräfte und über die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen veröffentlicht. Ein Theil dieser Untersuchungen liegt aufserhalb der für diesen Bericht gezogenen Grenzen. Nach dem Vorgange von Favre (3) bezieht Raoult die Wärmeentwickelung u. s. w. nicht auf die Zeiteinheit, sondern auf die Einheit der Electricitätsmenge oder das *Electricitätsäquivalent*, d. h. auf jene Menge Electricität, welche ein Aeq. (1 Grm.) Wasserstoff aus Wasser oder ein Aeq. des electropositiven Elementes aus einer binären Verbindung mit ähnlicher chemischer Formel wie HO abscheiden kann. (Nach dem Faraday'schen Gesetze sind solche Electricitätsmengen gleich.) Volta'sche *Wärme* der Säule nennt Er die für ein Electricitätsäquivalent im ganzen Schliefsungsbogen (einschliefslich der Säule selbst) entwickelte Wärmemenge; *chemische Wärme* der Säule aber die gesammte Wärmemenge, die sowohl in der Säule, als in der Leitung gelegentlich der Auflösung eines Aequivalentes des angegriffenen Metalles entwickelt wird. Er vergleicht die Volta'sche Wärme mit der chemischen und findet, dafs die erstere verschieden von der letzteren sein kann, wenn nicht alle elementaren, den chemischen Vorgang in dem ganzen Umfange der Säule zusammensetzenden Vorgänge, die an der Wärmeentwickelung (oder Wärmeabsorption) Theil nehmen, auch entsprechend zu den electrischen Wirkungen beitragen (4). Nach eigenen Messungen und mit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 114. — (2) Ann. ch. phys. [4] II, 317; IV, 392; vgl. Jahresber. f. 1863, 115; f. 1864, 116. — (3) Vgl. Dessen erste hierher gehörige Arbeiten Jahresber. f. 1853, 35, 285; f. 1854, 39, 260. — (4) Favre hat im Jahre 1858 den Satz aufgestellt, alle chemischen Wirkungen, die in dem Umfange der Säule entstehen, hätten auch Theil an der electrischen Wirkung (Ann. ch. phys. [3] XL, 293). B.

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

Benützung einiger von Favre und Silbermann gemachten Angaben findet Raoult folgende Resultate :

Bei Substitution von							Chemische Wärme	Volta'sche Wärme
Zink	für	Kupfer	in	CuO, SO_3	ist		23205	23300
Zink	„	Blei	„	$PbO, C_4H_3O_3$	„		15600	12428
Kupfer	„	Silber	„	AgO, NO_5	„		16305	9799
Zink	„	Wasserstoff	„	$HOSO, SO_3 + aq.$	„		18444	13600.

Ferner ist in einem Voltameter mit angesäuertem (SO_3) Wasser und Platinplatten die Volta'sche Wärme gleich 50190 und die chemische Wärme nur 34462. Weiter wurde für die folgenden fünf, deutlich genug bezeichneten, galvanischen Elemente gefunden :

+ Pol.		— Pol.		Chemische Wärme	Volta'sche Wärme
Kupfer,	CuO, SO_3	Eisen,	FeO, SO_3	19095	14579
Platin,	$NO_5, 4HO$	Zink,	$SO_3 + aq.$	43280	40630
Platin,	$NO_5, 4HO$	Zink,	$KO + aq.$	47200	50190
Kupfer,	CuO, SO_3	Zink,	$KO + aq.$	30230	32260
Chlor(Gas),	HCl	Kupfer,	CuO, SO_3	29200	26051.

Bei der Methode, nach welcher Raoult diese Bestimmungen ausgeführt hat, ist die Kenntnifs der stattfindenden chemischen Vorgänge nicht erforderlich. Allein es macht sich in den Resultaten, wenn die Flüssigkeiten durch das Diaphragma zu einander diffundiren und sich verbinden können, durch locale Wärme, die auftritt, eine Fehlerquelle geltend; doch scheint diese locale Wärme zu unbedeutend, um die gefundenen Unterschiede zwischen Volta'scher und chemischer Wärme erklären zu können. Raoult zieht folgenden Schlufs : die Volta'sche Wärme und die chemische Wärme sind im Allgemeinen wenig verschieden von einander. Wenn unter den elementaren Vorgängen, die einen chemischen Procefs zusammensetzen, einige nicht Theil an der Erzeugung von Electricität nehmen, so sind es solche, welche die geringsten Wärmemengen hervorbringen.

Wird ein Voltameter in die Schliefsung einer Kette eingeschaltet, so wird dadurch die electromotorische Kraft

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

der Kette verringert und also in der ganzen Schliefsung eine gewisse Wärmemenge zerstört. Diese ist immer gröfser, als jene, welche zur chemischen Zersetzung erforderlich ist. Der Mehrbetrag wechselt mit den Umständen und bringt eine ganz locale Wirkung hervor. Für Voltameter, in welchen die Electrolyse von schwefelsaurem Kupfer oder von Wasser stattfindet, ist jene locale Wärme mit der Intensität des Stromes veränderlich und stets positiv, so dafs die im Voltameter entwickelte Wärmemenge *gröfser* ist als jene, welche in einem metallischen Leiter von gleichem Widerstande entwickelt würde (1). In allen Fällen findet an den Electroden ein secundärer Vorgang statt, welcher das Voltameter um einen Betrag erwärmt, der gleich ist dem Mehrbetrage der zerstörten Wärme, so dafs schliefslich die Summe der verschiedenen Wärmewirkungen des Voltameters gleich ist der, die im Voltameter durch die stattfindende chemische Zersetzung absorbirt wird. Der Unterschied zwischen der Volta'schen Wärme und der localen ist constant; im Voltameter mit schwefels. Kupferoxyd beträgt er 29605, welche Zahl nach Favre und Silbermann das calorische Aequivalent des aufgelösten Kupfervitriols ist, d. h. die bei der Verbindung von 1 Aeq. (31,6 Grm.) Kupfer mit dem freien Sauerstoff der Schwefelsäure in verdünnter Lösung frei werdende Wärme angiebt. Im Voltameter mit Wasser beträgt dieser Unterschied sehr nahezu 34462, welche Zahl nach Favre und Silbermann das calorische Aequivalent des Wassers angiebt. Bei Gelegenheit dieser Messungen bestätigt sich der zuerst von Woods (2) experimentell bewiesene Satz, dafs bei der Zersetzung einer Verbindung gerade so viel Wärme absorbirt, als bei der Entstehung der Verbindung entwickelt wird. Weiter glaubt Raoult, durch Seine Re-

(1) Vgl. Favre, Jahresber. f. 18$^{47}/_{48}$, 307; f. 1853, 85; f. 1854, 260. — (2) Phil. Mag. [4] V, 10. Vgl. übrigens Jahresber. f. 1852, 30.

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

sultate werde bewiesen, dafs das Joule'sche Gesetz auch wahr sei für irgend welche flüssige Leiter (1). Da der Unterschied zwischen der Volta'schen Wärme und der localen nach Raoult's Meinung gleich der bei der Zersetzung von 1 Aeq. der betreffenden Verbindung verschwindenden ist, so benutzt Er Seine Versuche, um die in einer ziemlichen Zahl von electrochemischen Zersetzungen absorbirte Wärmemenge zu bestimmen. Die bisher veröffentlichten Resultate sind im vorigen Jahresberichte mitgetheilt worden (2). Raoult hat auch die Wärmemengen gemessen, die bei chemischen Verbindungen, welche unter dem Einflusse electrischer Ströme stattfinden, entwickelt werden; Er theilt mit, dafs wenn Zink an Stelle des Kupfers im Vitriole tritt, 23367, wenn Zink an Stelle des Bleis im essigsauren Salze tritt, 15804 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Da diese Zahlen genau genug übereinstimmen mit jenen, die aus anderen Betrachtungen als diesen Substitutionen entsprechend erschlossen werden (23564 und 15691), so schliefst Raoult, dafs bei einem bestimmten chemischen Processe immer dieselbe Wärmemenge entwickelt werde, in welcher Weise dieser Vorgang auch statthabe, und ob er durch einen electrischen Strom veranlafst sei oder nicht.

In einer Abhandlung über die Gesetze der Wärmeentwickelung beim Durchgange eines electrischen Stromes durch metallische Leiter und durch Voltameter behauptet Le Roux (3) gegen Raoult, das Joule'sche Gesetz sei schon von Edm. Becquerel (4) auf flüssige Leiter ausgedehnt worden. Nach diesem Gesetze ist die Volta'-

(1) Joule's Gesetz lautet : die in der Zeiteinheit in irgend einem Theile des Schliefsungsbogens einer galvanischen Kette durch den Strom entwickelte Wärmemenge ist proportional dem Leitungswiderstande im betrachteten Theile der Schliefsung und proportional dem Quadrate der Stromstärke. Jahresber. f. 1852, 24. — (2) Jahresber. f. 1864, 61. — (3) Ann. ch. phys. [4] VI, 86. — (4) Ann. ch. phys. [3] IX, 21 (1843).

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

sche Wärme einer Säule ausgedrückt durch K A, wo A die electromotorische Kraft der Säule bedeutet. Ist ein Voltameter in die Schliefsung der Kette eingeschaltet, so sinkt in Folge eintretender Polarisation (v) die electromotorische Kraft auf A — v und die Volta'sche Wärme ist dann nur mehr K (A — v). Le Roux hält es nun für unzulässig, dafs, wie bisher allgemein geschehen ist, von vornherein K als eine absolute Constante für alle Electricitätsquellen angesehen werde. Er ist mit Versuchen beschäftigt, in welchen ein und derselbe Leiter von Strömen gleicher Stärke, hydroelectrischen, thermoelectrischen, Inductionsströmen u. s. w. durchflossen wird und die Erwärmungen des Leiters gemessen werden, wodurch die Frage zur Entscheidung gebracht werden soll. Zunächst wird K als eine Function der Natur und der electromotorischen Kraft der Electricitätsquelle angesehen und folgende Sätze werden bewiesen: Wenn K nicht von der Natur der Electricitätsquelle abhängt, kann es auch nicht von deren electromotorischen Kraft abhängen. Wenn K abhängig ist von der Natur der electromotorischen Elemente, so ist es nicht von der electromotorischen Kraft der Säule abhängig, wenn diese Säule aus lauter Elementen derselben Natur zusammengesetzt ist. Aus diesen beiden Sätzen folgt, dafs K überhaupt durchaus unabhängig von der electromotorischen Kraft ist. Ferner wird bewiesen, dafs wenn der Coëfficient K für alle einfachen Electricitätsquellen den gleichen Werth hätte, ihm auch derselbe Werth für alle zusammengesetzten Electricitätsquellen zukäme.

Im zweiten Theile Seiner Abhandlung untersucht Le Roux unter der Annahme, K sei eine absolute Constante, die Wärmeentwickelung im Voltameter beim Durchgange des Electricitätsäquivalentes. Bezeichnet r den eigentlichen Leitungswiderstand im Voltameter (von der Polarisation abgesehen) und i die Stromstärke, so ist die dem Voltameter in der Zeiteinheit zustehende Wärmemenge, die von seiner Erwärmung als Leiter herrührt, gleich $K r i^2$. Aber

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

den i Electricitätsäquivalenten, die in der Zeiteinheit durch das Voltameter gehen, ist die Zersetzung von i Aequivalenten der im Voltameter enthaltenen Körper entsprechend. Die frei gewordenen Elemente können nun Wirkungen hervorbringen, welche eine Wärmeentwickelung oder Wärmeabsorption bedingen. $\pm$ n bezeichne den Werth dieses Wärmevorganges, wie er einem Aeq. des zersetzten Körpers entspricht. Demnach wird die merkliche (sensible) oder scheinbare Wärme des Voltameters (was Raoult die chemische Wärme nennt) in der Zeiteinheit dargestellt durch

$$\varphi = K r i^2 \pm n i.$$

Ist R der Leitungswiderstand im Schliefsungsbogen, nach Ausschaltung des Voltameters, so liefert das Ohm'sche Gesetz

$$i = \frac{A - v}{R + r}.$$

Diesen Werth benutzend und statt auf die Zeiteinheit, auf das Electricitätsäquivalent reducirend, ergiebt sich die scheinbare Wärme im Voltameter zu

$$q = K (A - v) \frac{r}{R + r} \pm n.$$

Da nun im Reste des Schliefsungsbogens für je ein Electricitätsäquivalent die Wärmemenge $K (A - v) \frac{R}{R + v}$ entwickelt wird und die ganze Volta'sche Wärme $K (A - v)$ sein mufs, so sieht man, dafs die Wärmemenge n nur von chemischen oder molecularen Vorgängen abhängen kann, die wahrhaft secundär sind, nämlich erst nach dem Freiwerden der Elemente des zersetzten Körpers statthaben (Mischung der Zersetzungsproducte im Voltameter, freiwilliges Zerfallen gewisser Producte der Electrolyse, Aenderungen im Molecularzustande u. s. w.). n wird für denselben Electrolyten nur von der Anordnung des Voltameters und der Natur der Zersetzungsproducte abhängen. Die totale *scheinbare* Wärme im ganzen Systeme der Säule und des Voltameters ist also für ein Electricitätsäquivalent

$$K (A - v) \pm n.$$

Einem Aequivalent des zersetzten Körpers entspricht stets dieselbe Wärmeabsorption K v, aber sie ist begleitet von secundären Wärmewirkungen, welche mit den Verhältnissen veränderlich sind. Man mufs, wie Le Roux resumirend ausspricht, in dem ganzen Schliefsungsbogen, nicht im Voltameter allein, die durch die Zersetzung einer Verbindung absorbirte oder bei ihrer Bildung entwickelte Wärme suchen und diese Wärmemenge ist in beiden Fällen dieselbe. Die ganze Schwierigkeit liegt darin, gerade zu wissen, was die Zersetzungsproducte sind, denn in Folge secundärer Wirkungen können die *scheinbaren* Zersetzungsproducte von den *wirklichen* verschieden sein; die Verwandlung der einen in die anderen verursacht secundäre Wärmewirkungen, die in den Voltametern localisirt sind.

Wärmevorgang bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule.

Le Roux findet seine Resultate übereinstimmend mit den von Raoult bei der Wasserzersetzung gefundenen. Seine Zahlen ergeben, dafs n eine positive Gröfse ist.

Am Schlusse seiner Abhandlung weist Le Roux nach, dafs eine von Edm. Becquerel empirisch aufgestellte Formel für die Wärmeentwickelung in der Kette auch theoretisch begründet und genau ist, und dafs Raoult, der dagegen polemisirt hat, die Becquerel'sche Abhandlung unrichtig verstanden habe. Auf diesen Theil der Abhandlung kann aber in diesem Berichte nicht eingegangen werden.

Die hier aus den Abhandlungen von Raoult und von Le Roux mitgetheilten Thatsachen sind grofsentheils nicht neu. Die wichtigsten der hier einschlagenden Arbeiten sind: von Joule (1), W. Thomson (2), Favre (3),

(1) Jahresber. f. 1852, 24. — (2) Jahresber. f. 1852, 42; f. 1853, 36; Phil. Mag. [4] II, 429. — (3) Jahresber. f. 1854, 39 u. 260; Compt. rend. XXXIX, 1212; XLVI, 658; XLVII, 599.

Bosscha (1), Matteucci (2), Soret (3), Clausius (4), De la Rive (5) und anderen mehr.

Thermo-Electricität. Seit dem Jahre 1856 ist in diesem Berichte keine Mittheilung mehr über Pyro- und Thermo-Electricität gemacht worden. Da neuere Arbeiten auf diesem Gebiete die Hoffnung erwecken, durch thermoelectrische Ketten die hydroelectrischen, welche zu mannigfachen Beschwerden Anlafs geben, zu ersetzen, so wird der Bericht über Thermoelectricität wieder aufgenommen; die älteren Arbeiten werden freilich nur äufserst kurz angeführt werden.

J. M. Gaugain (6) hat Seine Untersuchungen über die Pyroelectricität (7) der Turmaline fortgesetzt (8) und ebenso W. G. Hankel (9) die Seinen über die thermoelectrischen Eigenschaften des Boracites (10).

R. Adie (11) hat nachgewiesen, dafs thermoelectrische Ströme entstehen können, wenn Stücke desselben Metalles in Berührung kommen, dann nämlich wenn sie verschiedene physikalische Beschaffenheit haben, z. B. rascher oder langsamer nach dem Schmelzen erkaltet sind, Fleeming Jenkin (12) glaubt, dafs nur dann zwei Drähte desselben Metalls thermoelectrische Ströme liefern können (wie vielfach beobachtet wurde), wenn Stücke von verschiedener Oberflächenbeschaffenheit in Berührung kommen, wobei namentlich oft eine Oxydschichte auf dem einen der Metallstücke von Wichtigkeit ist. Eine weitere Abhandlung von

(1) Pogg. Ann. CI, 517; CIII, 487; CV, 396; CVIII, 312. — (2) N. Arch. ph. nat. IV, 375; XXVI, 55 und Compt. rend. XLVI, 1021. — (3) Compt. rend. XLV, 380; Arch. ph. nat. XXXVI, 123. (4) Pogg. Ann. CI, 338; Arch. ph. nat. XXXVI, 119. — (5) N. Arch. ph. nat. II, 185. — (6) Compt. rend. XLIX, 628; Arch. ph. nat. XXXV, 62; Instit. 1857, 93 und ausführlich Ann. ch. phys. [3] LVII, 5. — (7) Jahresber. f. 1856, 253. — (8) Ebendas. — (9) Abhandl. d. Leipz. Ges. VI, 149. — (10) Jahresber. f. 1847/48, 1227. — (11) Chem. Soc. J. X, 77; Instit. 1857, 251. — (12) Rep. Br. Assoc. 1861 [2] 34; Instit. 1863; 15; Sill. Am. J. [2] XXXIV, 435.

Fleeming Jenkin (1) enthält nichts Wesentliches, was nicht schon von Magnus (2) und von Gaugain (3) früher mitgetheilt worden wäre. Marbach (4) hat gefunden, dafs verschiedene Schwefelkiese, welche er krystallographisch nicht unterscheiden konnte, ganz verschiedene Stellen in der thermoelectrischen Spannungsreihe einnehmen; ebenso verschiedene Exemplare von Kobaltglanz. Manche Schwefelkiese stehen in der Reihe über manchen Kobaltglanzen, andere Schwefelkiese, die weit von den erst genannten abstehen, stehen unter anderen Kobaltglanzen. C. Friedel (5) hat die Verschiedenheit der Schwefelkiese bestätigt gefunden, glaubt aber verschiedene Streifung auf den, so weit in der Spannungsreihe von einander abstehenden Exemplaren bemerkt, also eine krystallographische Verschiedenheit wahrgenommen zu haben. A. Matthiessen (6) hat mit sehr reinen Metallen und Metalllegirungen gearbeitet und ihre Stellungen in der thermoelectrischen Reihe ermittelt; J. P. Joule (7) von einigen Metallen und Metalllegirungen die Stellung in der thermoelectrischen Reihe bestimmt und gefunden, dafs verschiedener Härtegrad desselben Metalles bedeutende Aenderungen dabei veranlafst. W. G. Hankel (8) hat die Electricitätserregung zwischen Metallen und erhitzten Salzen beobachtet, namentlich in den Fällen, wo die Salze noch nicht bis zum Schmelzen, sondern nur so weit erhitzt waren, dafs sie Leiter waren, und hat Studien gemacht über die Richtung des entstehenden Stromes,

Thermo-Electricität.

(1) Rep. Br. Assoc. 1862, 173. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 469; Jahresber. f. 1851, 281. — (3) Compt. rend. XXXVI, 612, 645; Arch. ph. nat. XXIII, 69; Jahresber. f. 1853, 291. — (4) Compt. rend. XLV, 707; Instit. 1857, 382. — (5) N. Arch. ph. nat. X, 183; Instit. 1860, 420. — (6) Lond. R. Soc. Proc. IX, 97; Phil. Trans. CXLVIII, 369; Pogg. Ann. CIII, 412; N. Arch. ph. nat. II, 309; Ann. ch. phys. [3] LIV, 251; Instit. 1858, 410. — (7) Phil. Trans. CXLIX, 95. — (8) Leipz. Ber. IX, 187; Abhandl. d. Leipz. Ges. VI, 255; Pogg. Ann. CIII, 612; Instit. 1858, 307; Phil. Mag. [4] XVI, 101.

Thermo-Electricität.

welche je nach den Umständen häufig wechselt. H. Wild (1) hat thermoelectrische Ströme zwischen Leitern zweiter Ordnung (Electrolyten) nachgewiesen und die Spannungsgesetze bei diesen Electrolyten aufzufinden versucht. Zu Seiner Abhandlung gehörte eine Note von W. Beetz (2). Von J. A. Gaugain (3) ist eine umfangreiche Abhandlung über die thermoelectrischen Ströme erschienen, von welcher in diesem kurzen Berichte nur ausgezogen werden soll, dafs verschiedene Kupfer-Wismuth-Elemente defshalb verschiedene electromotorische Kräfte erkennen lassen, weil das Wismuth in verschiedenen Zuständen der Krystallisation und Reinheit (Beimengung von Wismuthoxyd) zur Anwendung kommt, dafs eine ungleiche Erwärmung in einem und demselben Metalldrahte niemals an und für sich Anlafs zu electrischen Strömen giebt, diese, wo sie beobachtet werden (wenn Knoten im Drahte oder dergl.), von der Berührung ungleich heifser Stücke Metall herrühren, oder davon, dafs eine bleibende Texturänderung an einzelnen Stellen durch die Erwärmung hervorgerufen worden ist, dafs überhaupt eine oberflächliche Veränderung der Metalle von wesentlichstem Einflusse bei ihrem thermoelectrischen Verhalten ist. In einer neueren Abhandlung (4) behauptet Gaugain, die electrischen Erscheinungen, welche durch Reiben zweier verschiedenartiger Metalle an einander hervorgebracht werden, seien wahrhafte thermoelectrische Wirkungen. Abhandlungen von mehr theoretischem Inhalte sind die von Thomson (5) und von M. Avenarius (6). Letzterer kommt zum Schlusse, dafs die Electricität durch Berührung, als eine Function der Temperatur, eine vollständige Aufklärung aller die Thermoströme betreffenden Thatsachen liefere, und dafs (innerhalb der Grenzen der

(1) Pogg. Ann. CIII, 351; N. Arch. ph. nat. II, 378; Ann. ch. phys. [3] LIII, 370. — (2) Pogg. Ann. CIV, 305. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXV, 5. — (4) Ann. ch. phys. [4] VI, 25. — (5) Phil. Trans. 1856, III. — (6) Pogg. Ann. CXIX, 406 u. 637.

Untersuchung) diese Function zweiten Grades sei. Er glaubt, daſs diese Form der Function auch der Platin-Palladiumkette zukomme, von welcher Ed. Becquerel (1) Gebrauch machte und für die Derselbe eine empirische Formel aufstellte, welche nicht einer Function zweiten Grades entspricht. In einer späteren Abhandlung (2), von der hier weiter kein Auszug gegeben werden soll, liefert Avenarius Zahlenwerthe für einige Metalle, nach welchen unmittelbar die Spannungs- und Thermoreihe aufgestellt werden kann.

Thermo-Electricität.

R. Bunsen (3) hat gefunden, daſs die extremen Stellen in der thermoelectrischen Reihe von Pyrolusit (der noch über das Wismuth zu stehen kommt) und von Kupferkies (noch unter einer Legirung von 2 Theilen Antimon mit 1 Theil Zinn) eingenommen werden. Er construirte ein thermoelectrisches Paar aus Kupferkies und Kupfer, erhitzte die eine Verbindungsstelle durch die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners, und hielt die andere in Wasser (dessen Temperatur während der Versuche auf 60° stieg), und beobachtete, so lange die erhitzende Flamme sich nicht änderte, sehr constante Ströme. Man muſs aber natürlich vorkommenden Kupferkies anwenden, da sich dieses Fossil zwar ohne bemerkbare Zersetzung schmelzen läſst, dabei aber eine Veränderung erfährt, durch welche es in der thermoelectrischen Spannungsreihe weit unter das Wismuth herabgedrückt wird. Bunsen verglich jene Thermokette mit einer Daniell'schen Hydrokette, deren in die Flüssigkeit eintauchende, dem amalgamirten Zinkcylinder zugekehrte Kupferfläche 1 Quadratcentimeter betrug und deren Flüssigkeiten aus völlig gesättigter Kupfervitriollösung und einem Gemische von 6 Gewichtstheilen Wasser mit einem Gewichtstheil Schwefelsäure bestanden.

(1) Ann. ch. phys. Mai 1863. — (2) Pogg. Ann. CXXIII, 193. — (3) Pogg. Ann. CXXIII, 505; Phil. Mag. [4] XXIX, 159; N. Arch. ph. nat. XXII, 243.

Thermo-Electricität.

Das Verhältniſs der electromotorischen Kräfte bei verschiedenen Erhitzungen fand Er :

$$\frac{\text{E. Thermok.}}{\text{E. Daniell}} = \frac{1}{14,7};\quad \frac{1}{11,9};\quad \frac{1}{10,9};\quad \frac{1}{9,7}$$

und das Verhältniſs der wesentlichen Leitungswiderstände :

$$\frac{\text{L. Thermok.}}{\text{L. Daniell}} = 0,74;\quad 0,79;\quad 0,72;\quad 0,72.$$

Die Kupferkiesplatte hatte einen Querschnitt von 280 Quadratmillimetern und war von, 9^{mm} im mittleren Durchmesser haltenden, Kupferzapfen durchsetzt. Bei der angewandten Erhitzung zeigte diese kleine Kette eine zehnmal gröſsere Wirkung als ein Wismuth-Antimonelement von gleichem wesentlichem Leitungswiderstand bei einer Erwärmung von 0^0 auf 100^0, und 10 solcher Paare zu einer Kette verbunden, gaben schon alle Wirkungen eines Daniell'schen Bechers von 14 Quadratcentimeter wirksamer Kupferoberfläche. — Pyrolusit mit Platin combinirt gab ebenfalls eine Kette, deren electromotorische Kraft leicht bis auf $^1/_{10}$ eines Daniell'schen Elements gesteigert werden konnte, deren Leitungswiderstand aber 18,4 mal gröſser war, als der des Daniell'schen Elementes.

Edm. Becquerel (1) erinnert daran, daſs Sein Vater schon im Jahre 1827 (2) aus zwei Kupferdrähten, von denen der eine oberflächlich mit einer geschwefelten Kupferverbindung überzogen war, ein thermoelectrisches Paar construirt habe, welches bei Erwärmung der einen Verbindungsstelle auf 200-300° electrochemische Zersetzungen hervorrief, überhaupt einen stärkeren electrischen Strom gab, als Paare aus anderen Metallen oder Mineralien (3). Edm. Becquerel hat unterdessen die betreffenden Studien fortgesetzt und findet sich durch Bunsen's oben

(1) Compt. rend. LX, 318; Instit. 1865, 49; Arch. ph. nat. XXIV, 389; kurzer Auszug Pogg. Ann. CXXIV, 684, Note. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXXIV, 157. — (3) Becquerel et Ed. Becquerel, Traité d'Electricité I, 157 (1855).

erwähnte Veröffentlichung veranlafst, vorläufig einige Seiner Resultate bekannt zu machen. Der Schwefel, sagt Er, sei einer der Stoffe, der am kräftigsten das thermoelectrische Vermögen der Metalle abändere, einige mehr positiv, andere mehr negativ mache. Schwefelwismuth sei sehr stark negativ, viel mehr als Wismuth selbst. Die weniger zerbrechliche Mischung aus Wismuthmetall und Schwefelwismuth soll gerade so negativ sein, wie reines Schwefelwismuth. Ein Paar aus solch' schwefelhaltigem Wismuth und aus Kupfer soll unter den nämlichen Temperaturbedingungen und bei gleicher electrischer Leitfähigkeit eine mehr als dreimal so starke electromotorische Kraft besitzen, wie das gewöhnliche Wismuth-Kupfer-Paar. Einfach-Schwefelkupfer verhalte sich bei Temperaturerhöhung gegen andere mineralische und metallische Körper eminent positiv. Aber es müsse eine (durch Schmelzen und Giefsen erreichbare) faserige Textur mit Blasenräumen haben, denn durch Schmelzen homogen gemachtes Schwefelkupfer sei thermoelectrisch fast unwirksam (vgl. Bunsen, geschmolzener Kupferkies). Das geeignete Schwefelkupfer mit Kupfer zu einem Paare verbunden, soll (0^0 und 100^0) ungefähr die 10fache electromotorische Kraft des Wismuth-Kupfer-Paares bei den gleichen Temperaturverhältnissen und bei gleicher Leitfähigkeit besitzen. Proben von Mangansuperoxyd schienen weniger positiv als das Schwefelkupfer. Der natürliche Kupferkies (Doppel-Schwefelkupfer und Eisen) ist im Gegentheil stark negativ; wird er mit Kupfer zu einem Paare verbunden, so ist die electromotorische Kraft geringer, als die des vorgenannten Paares aus geschmolzenem Schwefelkupfer und Kupfer. Einfach-Schwefelkupfer und Kupferkies stehen an den äufsersten Grenzen der thermoelectrischen Reihe; da man aber nicht stets genügend grofse Stücke Kupferkies zu seiner Verfügung hat, so scheint es Becquerel vortheilhaft, Säulen aus Einfach-Schwefelkupfer und Kupfer zu construiren, Thermo-Electricität.

Thermo-Electricität. denen man leicht beliebige Gröfse geben kann. Unangenehm ist das geringe Leitungsvermögen des Schwefelkupfers im wirksamen Zustande, es nimmt aber mit der Temperatur zu. Becquerel beschreibt dann noch kräftige Wirkungen, die Er mit einer Kette von mehreren Paaren erzielte.

S. Marcus (1) hat neue, sehr kräftige thermoelectrische Säulen construirt. Er wendet an : für das positive Metall eine Legirung von 10 Gewichtstheilen Kupfer, 6 Zink, 6 Nickel (Zusatz von 1 Kobalt erhöht die electromotorische Kraft), und für das negative die Legirung aus 12 Gewichtstheilen Antimon, 5 Zink, 1 Wismuth, deren electromotorische Kraft durch öfteres Umschmelzen erhöht wird. Oder er brachte Argentan (Alpacca) der Triestinghofer'schen Metallwaarenfabrik mit der letztgenannten, negativ wirkenden Legirung zusammen; oder gebrauchte 65 Kupfer mit 31 Zink als positive und 12 Antimon mit 5 Zink als negative Legirung. Die Stäbe werden nicht zusammengelöthet, sondern durch Schrauben verbunden; es wird nur das positive Metall direct durch eine Gasflamme erwärmt und zwar bis zu 600°; das negative durch Leitung; die unteren Berührungsstellen der Metalle werden in Wasser gestellt und dadurch gekühlt. Vor der Wiener Academie sind Experimente mit solchen Ketten gemacht worden, die sehr kräftige Wirkungen darthaten.

J. Stefan (2) hat verschiedene Substanzen, Kupferkiese, Kupfer, Pyrolusit, Kobaltkiese, Schwefelkiese, Buntkupfererz, Bleischwärze, Bleiglanze nach ihrem thermoelectrischen Verhalten gegen einander untersucht. Von

(1) Wien. acad. Anzeig. 1865, 42, 58; Pogg. Ann. CXXIV, 629; Sill. Am. J. [2] XL, 257; N. Arch. ph. nat. XXIV, 344. — (2) Wien. acad. Anzeig. 1865; Pogg. Ann. CXXIV, 632; Sill. Am. J. [2] XL, 259; N. Arch. ph. nat. XXIV, 348; Phil. Mag. [4] XXX, 77.

der physikalischen Beschaffenheit hängt in hohem Grade die Stellung in der thermoelectrischen Reihe ab, — was übrigens schon bekannt ist. Thermo-Electricität.

Walter Flight (1) hat verschiedene Mineralien (Erze) hinsichtlich ihres thermoelectrischen Verhaltens zu einander untersucht. Es zeigte sich auch bei Seinen Versuchen, daſs die Stellung einer Substanz in der thermoelectrischen Spannungsreihe nicht von ihrer chemischen Natur allein abhängt, sondern physikalische Verhältnisse in nicht näher bestimmter Weise sich geltend machen. Natürlich vorkommende Kiese und dieselben Substanzen nach der Schmelzung verhielten sich thermoelectrisch verschieden. Von demselben Minerale sind Exemplare untersucht, denen sehr verschiedene Stellungen in der Reihe zukommen, z. B. vier Arten Kupferkies und vier Arten geschmolzenen Kupferkieses. Am negativen Ende der Reihe wurde Rotheisenstein (*red iron ore*) und Kupferkies Nr. 1, am positiven Ende geschmolzener Kupferglanz (das Extrem) gefunden. Von den eisenhaltigen Erzen zeigten Eisenglanz (*specular iron ore*), Brauneisenstein, Chromeisenstein, Spatheisenstein und Lievrit keine thermoelectrischen Wirkungen, während andere Eisenerze kräftige Wirkungen gaben. Während Pyrolusit, Manganit und Braunit bestimmte Stellungen in der Reihe (nahe dem negativen Ende, jenseits des Wismuths) einnehmen, konnte mit Hausmannit kein Strom erhalten werden. Zinkblende leitet die Electricität nicht und wurde deſshalb unwirksam gefunden. Hinsichtlich weiterer Details und der Stellung der einzelnen Mineralien zu einander ist auf die Abhandlung zu verweisen.

Bei Gelegenheit dieses Berichtes über die Arbeiten auf dem Gebiete der Thermoelectricität mag erwähnt wer-

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 337; N. Arch. ph. nat. XXIV, 351; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 319.

Thermo-Electricität. den, dafs Franz Lindig (1) gefunden hat, dafs einige electrische Spannkräfte von der Temperatur des Erregers abhängig sind, andere nicht. Die Zunahme der Temperatur erhöht in einigen Fällen die electromotorische Kraft, in anderen Fällen verringert sich diese mit wachsender Temperatur.

(1) Pogg. Ann. CXXIII, 1.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Nomenclatur.

G. C. Foster (1) und A. W. Williamson (2) haben Ihre Ansichten über die Anwendbarkeit des Ausdrucks „Säure“ dargelegt. Foster hält es für zweckmäſsig, die sogenannten Anhydride als Oxyde (Sulfide) zu bezeichnen ($S\Theta_2$ *sulphurous oxide*; $S\Theta_3$ *sulphuric oxide*; $C_4H_6\Theta_3$ *acetic oxide*). Auch W. A. Miller (3) hat einige auf die Reform der chemischen Nomenclatur bezügliche Vorschläge gemacht. Für die Säureanhydride empfiehlt Miller die generelle Benennung Oxyl ($S\Theta_3$ *sulphuric oxyl*); die electropositiven Bestandtheile (Metalle, Wasserstoff, Radicale) der Salze bezeichnet Er, wie Graham, als Basyle, die electronegativen allgemein als Oxione, speciell als Carbion $C\Theta_3$, Sulphion $S\Theta_4$, Sulphosion $S\Theta_3$, Acetion $C_2H_3\Theta_2$ u. s. w. (4).

Sauerstoff.

Carlevaris (5) erhitzt zur Darstellung des Sauerstoffs ein Gemenge von Braunstein und Quarzsand bis zum beginnenden Rothglühen, wo sich kiesels. Manganoxydul erzeugt, indem die Hälfte des Sauerstoffs des

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 262; XXX, 57. — (2) Phil. Mag. [4] XXIX, 464; Chem. News XII, 1. — (3) Phil. Mag. [4] XXX, 11. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. der Chem. 4. Aufl., I, 478. — (5) Aus les Mondes VIII, 606 in Bull. soc. chim. [2] IV, 255.

Sauerstoff. Braunsteins entweicht. Aus 100 Grm. 75procentigem Braunstein und 400 Grm. Sand wurden 7 Liter Sauerstoffgas erhalten.

Th. Fleitmann (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Chlorkalk in concentrirter Lösung beim Erwärmen mit einer Spur von frisch bereitetem Kobaltsuperoxyd, weniger leicht auch mit Nickelsuperoxyd, vollständig in Chlorcalcium und Sauerstoff zersetzt wird. Er empfiehlt dieses Verhalten zur Darstellung des Sauerstoffs in der Weise zu verwerthen, dafs man eine concentrirte und (soferne nicht filtrirte Lösungen leicht überschäumen) filtrirte Lösung von möglichst starkem Chlorkalk mit 0,1 bis 0,5 pC. vom Gewicht des letzteren an Kobaltsuperoxyd versetzt und die Mischung auf 70 bis 80° erhitzt. Die unter leichtem Aufschäumen und in regelmäfsigem Strom erfolgende Entwickelung liefert bei Anwendung von 35procentigem Chlorkalk ein Sauerstoffvolum, welches etwa das 25- bis 30fache der Lösung, und zwar stets etwas mehr beträgt, als die Berechnung nach dem Gehalte des Chlorkalks erwarten läfst, welchen Ueberschufs Fleitmann zum Theil von absorbirtem Sauerstoff ableitet. Das zurückbleibende Superoxyd kann immer wieder zu derselben Anwendung dienen; derselbe Erfolg wird übrigens erreicht, wenn man der Chlorkalklösung statt des Superoxydes einige Tropfen irgend eines Kobaltsalzes zusetzt. Fleitmann vermuthet, indem Er die Existenz mehrerer Kobaltsuperoxyde annimmt, dafs der Vorgang auf der abwechselnden höheren Oxydation und Rückbildung des niedrigsten Superoxydes beruhe, oder auch, dafs sich zuerst unterchlorigs. Superoxyd bilde, welches wieder in Kobalt-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 64; Zeitschr. Chem. 1865, 511; Chem. Centr. 1865, 695; Dingl. pol. J. CLXXVII, 157; Ann. ch. phys. [4] V, 507; Bull. soc. chim. [2] IV, 104; Phil. Mag. [4] XXX, 252; Sill. Am. J. [2] XL, 114; Chem. News XI, 255.

chlorür und Sauerstoff zerfalle. — H. Reinsch (1) hat Fleitmann's Angaben bestätigt und einige Bemerkungen über das Verhalten anderer Metalloxyde gegen Chlorkalklösung mitgetheilt, welche dem bereits Bekannten nichts wesentlich Neues hinzufügen. — R. Böttger (2) erinnert gelegentlich der Mittheilung Fleitmann's daran, dafs Er schon im Jahre 1851 ganz analoge Beobachtungen über das Verhalten verschiedener Metalloxyde zu Chlorkalklösung gemacht und für den Vorgang im Wesentlichen dieselbe Erklärung (Bildung metallischer Säuren auf Kosten des Chlorkalks und Zerfallen derselben) gefunden habe (3). — Nach einer weiteren Notiz (4) von Böttger verhalten sich Blei- und Wismuthsuperoxyd (5) indifferent gegen Chlorkalklösung, Kobalt-, Nickel- und besonders Kupfersuperoxyd zersetzen dieselbe dagegen schon bei 60° stürmisch, auch Eisenoxydhydrat wirkt in derselben Weise; alle diese Oxyde bleiben nach der Zersetzung des Chlorkalks unverändert zurück. Baryumsuperoxyd entwickelt ebenfalls Sauerstoff, aber nur sofern es in Barythydrat übergeht, der Chlorkalk wird dabei nicht zerlegt. Mangansuperoxyd röthet die Lösung durch Bildung von übermangans. Kalk, ohne Gasentwickelung. Böttger giebt zu der erwähnten Verwendung dem Kupferoxyd wegen seiner Wohlfeilheit den Vorzug (6). Sauerstoff.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIV, 94; Zeitschr. Chem. 1866, 81; Chem. News XIII, 204. — (2) J. pr. Chem. XCV, 309; Chem. Centr. 1865, 958; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 518; J. pharm. [4] II, 488. — (3) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt f. 1852-53; Amtlicher Bericht der Bonner Naturforscherversammlung S. 187. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 26; J. pr. Chem. XCV, 375. — (5) Böttger stellt diese Superoxyde (Metallsäuren) durch Digestion der frisch gefällten Metalloxyde mit einer, freies Natron enthaltenden Lösung von unterchlorigs. Natron bei 100° dar. — (6) Wir erinnern hier an die Beobachtungen, welche Mitscherlich über denselben Gegenstand gemacht und in Seinem Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl. 1848, II, 1. Abth., 143 mitgetheilt hat : „Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd

Ozon. Gegenüber den Angaben von Kosmann (1) hält Cloëz (2) das Ergebnifs Seiner früheren Versuche (3), welchen zufolge der von Pflanzen ausgeathmete Sauerstoff nicht ozonhaltig ist, aufrecht.

Ozonhaltiger Sauerstoff giebt beim Schütteln mit Terpentinöl oder Zimmtöl seinen Ozongehalt unter Volumverminderung an diese Oele ab. J. L. Soret (4) hat dieses von Ihm beobachtete Verhalten (unter der Annahme, dafs das Ozon vollständig absorbirt wird) benutzt, um Seine früher ausgesprochene Ansicht (5) über die Dichte des Ozons einer Prüfung zu unterwerfen. Ozonisirter Sauerstoff von derselben Darstellung (durch Electrolyse) wurde in zwei gleichen langhalsigen graduirten Ballons von etwa 250 CC. Capacität über Wasser gemessen, hierauf in dem einen Ballon das Ozon durch Erhitzen mittelst eines electrisch erglühenden dünnen Platindrahtes zerstört, in dem zweiten durch Schütteln mit Terpentin- oder Zimmtöl absorbirt und die Volumzunahme im ersten Ballon mit der Volumverminderung im zweiten verglichen; der Einflufs der Dampftension und der Capillarität des ätherischen Oels wurde nachträglich durch einen Versuch mit dem Inhalt des ersten Ballons ermittelt. Sehr genaue Resultate scheinen sich nach diesem Verfahren nur ausnahmsweise erhalten zu lassen; nahezu betrug aber in Soret's Versuchen

und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklösung gesetzt, verursachen eine reichliche Sauerstoffentwickelung, während diefs nicht stattfindet, wenn man die reine Lösung sich selbst überläfst; bei einer Temperatur von ungefähr 4° sind Quecksilberoxyd und überschüssige Kalkerde gar nicht, geglühtes Eisenoxyd kaum, Kupferoxyd sehr wenig wirksam, Mangansuperoxyd dagegen wirkt fortdauernd, wenn auch nur sehr langsam. Die angeführten Metalloxyde wirken hierbei wie Contactsubstanzen." — (1) Jahresber. f. 1862, 44; auch Bull. soc. chim. [2] I, 326. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 86; Chem. Centr. 1865, 1152. — (3) Jahresber. f. 1856, 267. — (4) Ann. ch. phys. [4] VII, 113; Compt. rend. LXI, 941; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 45; Chem. Centr. 1866, 33; Phil Mag. [4] XXXI, 82; Zeitschr. Chem. 1865, 745. — (5) Jahresber. f. 1863, 139.

die Volumverminderung durch Absorption das Doppelte der Volumszunahme durch Erhitzen, in Uebereinstimmung mit der Hypothese, dafs zwei Volume Ozon aus O_2, O, und zwei Volume gewöhnlichen Sauerstoffs aus O_2 bestehen, und dafs daher das Ozon die anderthalbfache Dichte des Sauerstoffs hat. — Alkalische Lösungen von Bleioxyd, welche Ozon ebenfalls absorbiren (1), fand Soret zur Messung der Volumverminderung nicht geeignet, sofern ein Theil des Ozons durch die Kalilauge zerstört wird. Ozon.

Nach Schönbein (2) verliert ozonisirter Sauerstoff seine oxydirenden Eigenschaften durch Austrocknen über Schwefelsäure so vollständig, dafs selbst die am leichtesten oxydirbaren organischen und unorganischen Substanzen durch denselben nicht verändert werden. Metalle (Thallium, Blei, Arsen, Silber) bewahren in dem durch Schwefelsäure getrockneten Gase ihren Glanz; Schwefelmetalle, Jodmetalle, Ferrocyankalium sowie trockene Manganoxydul- und Bleioxydsalze werden ebenso wie die organischen Säuren und Farbstoffe nicht zersetzt, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure nicht verändert. Auf die letzteren wirken auch die vollkommen trockenen Ozonide (Blei- und Mangansuperoxyd, mangans. Kali) nicht ein. Da Wasser das Ozon nicht merklich löst, so bleibt der wesentliche Einflufs desselben bei diesen Oxydationsprocessen unerklärt. — Schönbein findet ferner in dem Verhalten des Chlors und Broms, welche ebenfalls nur bei Gegenwart von Wasser oxydirend wirken, eine Stütze für die Ansicht, dafs die Haloïde activen Sauerstoff enthalten und den Ozoniden zuzurechnen sind. Er erörtert an einigen Beispielen, wie wenig Berechtigung für die Annahme vorliege, dafs bei der Oxydation durch Chlor das Wasser zersetzt werde, und hebt schliefslich hervor, dafs bei der Erklärung der Oxydationsvorgänge die Natur der einwir-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 228. — (2) J. pr. Chem. XCV, 469; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 658; Chem. Centr. 1866, 46.

Ozon. kenden Oxyde, d. h. der Zustand des in denselben enthaltenen Sauerstoffs, zu berücksichtigen sei und es unzulässig erscheine, den Sauerstoff zur Aufstellung einer Gleichung von einer beliebigen Verbindung (Kalihydrat z. B.) zu beziehen.

Die von Cloëz (1) angeregten Zweifel gegen die Beweiskraft der zur Nachweisung des Ozons in der Luft benutzten Reactionen haben A. Houzeau (2) zu einer Reihe von Versuchen darüber veranlafst, ob in der That, wie Cloëz vermuthet, die Färbung jener Reagentien (3) durch einen Gehalt der Luft an Oxyden des Stickstoffs veranlafst werde. Da Er bei der vergleichenden Prüfung der Luft zu Paris und zu Rouen und der freien Landluft fand, dafs die Färbung der Jodkaliumlösung und des Jodkaliumpapiers, wenn überhaupt, um so schwächer eintritt, je deutlicher in der Luft ein Gehalt an Säuren (bleibende Röthung des Lackmuspapiers) wahrnehmbar ist und umgekehrt, und da es Ihm nicht gelang, in activer Luft durch alkalische Absorptionsmittel (damit benetzte Tücher wurden in der Luft ausgespannt) salpetrige oder Salpetersäure nachzuweisen, so betrachtet Er es als bewiesen, dafs Oxyde des Stickstoffs nicht die Ursache der Färbungen sind, welche die Ozonreagentien in der Luft annehmen.

Auch Fremy (4) hat Bemerkungen über den Werth der Ozonreaction mittelst Jodkaliumstärkekleisterpapiers mitgetheilt. Fremy hält die Bildung von Silbersuperoxyd durch Ueberströmen der feuchten atmosphärischen Luft über reines Silberblech für den einzig sicheren Beweis der Anwesenheit des Ozons in derselben. Ihm gelang die Nachweisung auf diesem Wege nie. — Houzeau (5),

(1) Jahresber. f. 1861, 163. — (2) Ann. ch. phys. [4] VII, 84; Compt. rend. LXI, 40; Bull. soc. chim. [2] IV, 161. — (3) Jahresber. f. 1857, 80; f. 1861, 163. — (4) Compt. rend. LXI, 989. — (5) Compt. rend. LXI, 1113; Bull. soc. chim. [2] V, 4; Chem. Centr. 1866, 221.

welchem diese Methode allerdings ebenfalls kein positives Resultat gab, findet dieselbe unbrauchbar, da Er auch bei einem synthetischen Versuch die Schwärzung des Silbers nur mit concentrirterem ozonhaltigem Sauerstoff (etwa 10 Milligrm. auf 1 Liter), nicht mit verdünnterem (10 Milligrm. in 50 Litern) erhielt. — R. Böttger (1) empfiehlt mit Thalliumoxydullösung getränkte Papierstreifen zur ozonometrischen Verwendung, weil dieselben nicht wie das Jodkaliumstärkekleisterpapier durch salpetrige Säure afficirt werden.

Verbrennung.

A. Morren (2) hat auf Grund Seiner S. 89 angeführten Beobachtungen für den Vorgang in der leuchtenden Flamme Kohlenstoff und Wasserstoff haltender Substanzen folgende Erklärung gegeben. Die durch die trockene Destillation des Brennmaterials gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe zerfallen in Berührung mit der Flamme und einer zur vollständigen Verbrennung ungenügenden Menge von Sauerstoff in Wasserstoff, welcher zuerst verbrennt und die äufsere nicht leuchtende Umgebung der Flamme (den Schleier) bildet, und in dampfförmigen Kohlenstoff, welcher als blaue durchsichtige Zone (äufsere Hülle) am Grunde der Flamme und innerhalb des Schleiers erscheint. Dieser blaue Theil der Flamme wird nach Morren keineswegs durch die von aufsen zuströmende Luft abgekühlt, er erfährt vielmehr an seiner inneren Wandung durch die im Dochte zufliefsende Flüssigkeit und ihre Verdampfung eine Temperaturerniedrigung und geht in Folge hiervon in festen Kohlenstoff über, der in Berührung mit der heifsen Wasserstoffflamme weifsglühend wird. Die leuchtende Hülle entsteht dieser Ansicht gemäfs aus der äufseren. Frühere Untersuchungen (3) dieses Gegenstandes scheint Morren übrigens nicht gekannt zu haben.

(1) J. pr. Chem. XCV, 311. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 318. — (3) Jahresber. f. 1847-48, 163; f. 1854, 287.

Wasserstoff.

Nach Lorin (1) veranlassen die Salze des Ammoniaks und wahrscheinlich die aller Aminbasen, wenn sie in wässeriger Lösung mit Zink in Berührung gebracht werden, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber bei 40° und darüber eine Entwickelung von Wasserstoff, und zwar wie es scheint, von 1 Aeq. auf je ein Aeq. der vorhandenen Säure (63 Grm. schwefels. Ammoniak geben über 12 Liter Gas). Eisen wirkt ähnlich wie Zink, aber schwächer; wendet man Zink und Eisen, ein Ammoniaksalz und freies Ammoniak an, so findet die Entwickelung fast eben so leicht wie mit verdünnter Schwefelsäure und bei höherer Temperatur sogar stürmisch statt; in wenigen Minuten erhält man 1 Liter Gas. Lorin hat dieses Verhalten, welches Er als Mittel zur Reduction in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten empfiehlt, für etwa 50 verschiedene Ammoniaksalze (2), sowie für eine kleinere Zahl von Salzen des Methylamins, Aethylamins, Anilins und Naphtylamins constatirt; nur das salpeters. Ammoniak (und wahrscheinlich die salpeters. Salze der Aminbasen) macht eine Ausnahme, sofern es in verdünnter Lösung bei etwa 50° Stickoxydul ausgiebt.

W. F. Barrett (3) hat einige Beobachtungen über Färbungen mitgetheilt, welche die Wasserstoffflamme bei dem Contact mit Gasen annimmt oder auf festen und flüssigen Körpern hervorruft. Durch geringe Mengen von Kohlensäure (den Verbrennungsproducten einer Alkohol- oder Gasflamme) erhält dieselbe in ihrer ganzen Ausdehnung eine blasse Lilafarbe. Bezüglich der Färbung mit festen Körpern vgl. bei Schwefel.

J. J. Ditges (4) empfiehlt die Wasserstoffflamme als

(1) Compt. rend. LX, 745; N. Arch. ph. nat. XXIII, 115; J. pharm. [4] I, 435; Zeitschr. Chem. 1865, 480; Chem. Centr. 1866, 303; Phil. Mag. [4] XXIX, 380. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 366. — (3) Phil. Mag. [4] XXX, 321; Dingl. pol. J. CLXXIX, 326; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 721. — (4) Aus der Schweizer. Wochenschrift für Pharm. 1864, Nr. 23 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 399.

besonders geeignet, um durch die Färbung derselben Alkalien, alkalische Erden und einige schwere Metalle zu unterscheiden.

Wasserstoffsuperoxyd.

C. Hoffmann (1) findet es zur Darstellung verdünnter Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd für Vorlesungsversuche vortheilhaft, Kaliumsuperoxyd (2) in kleinen Portionen in ziemlich concentrirte, gut abgekühlte Kieselfluorwasserstoffsäure oder auch in Weinsäurelösung einzutragen, mit der Vorsicht, der Flüssigkeit eine saure Reaction zu lassen. Nach diesem Verfahren, welches sich von dem von Osann beschriebenen (3) durch seine schnelle Ausführbarkeit unterscheidet, mit Kieselfluorwasserstoff dargestellte Lösungen enthielten $^{1}/_{785}$ bis $^{1}/_{357}$ Wasserstoffsuperoxyd. Hoffmann hat ferner einige bereits bekannte Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes und die Bestimmung desselben durch übermangans. Kali oder durch Jodkalium besprochen. Bezüglich der letzteren Methode macht Er darauf aufmerksam, dafs die Zersetzung des Jodkaliums (bei Gegenwart von schwefels. Eisenoxydul) durch Wasserstoffsuperoxyd in verdünnten und besonders in sauren Lösungen nur langsam erfolgt, und dafs daher nach dem Zusatz der zu prüfenden Flüssigkeit zu der mit sehr wenig schwefels. Eisenoxydul (4) und Stärkekleister versetzten Jodkaliumlösung einige Zeit ($^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$ Stunde) gewartet werden mufs, ehe das freigewordene Jod durch unterschwefligs. Natron bestimmt werden kann.

Bor.

Bei dem Versuch, Bormagnesium durch Einwirkung von Magnesium auf Borfluornatrium zu erhalten, beobach-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 188; Chem. Centr. 1865, 1119; Phil. Mag. [4] XXXI, 148. — (2) Das erforderliche Kaliumsuperoxyd oder ein daran reiches Product wird nach Hoffmann schnell erhalten, indem man Kalium in einem Porcellantiegel schmilzt und mittelst eines Gebläses einen Luftstrom auf die geschmolzene Masse leitet. Vgl. Jahresber. f. 1862, 47. — (3) Ebendaselbst. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 144.

Bor. tete Geuther (1), dafs in der Glühhitze Bor reducirt wird, welches sich jedoch nicht mit dem Magnesium verbindet, sondern der äufsersten Schichte des Regulus anhaftet und beim Auflösen desselben in Salmiak als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Verbindungen desselben. Eine Lösung von wasserfreier Borsäure in absolutem Alkohol absorbirt, nach J. Nicklès (2), eine reichliche Menge von salzs. Gas, unter Bildung einer ölartigen, rauchenden Flüssigkeit, welche durch Wasser in Borsäure, Salzsäure und Alkohol zerfällt. Sie hat eine constante, der Formel: $3 BoO_3, 3 HCl + 5 C_4H_6O_2$ entsprechende Zusammensetzung. Sie entwickelt beim Erwärmen reichlich Salzsäure und bei 85° destillirt, unter Rücklassung von Borsäure, eine der Formel: $BoCl_3, 5 C_4H_5O + 9 HO$ entsprechende Verbindung von Borchlorid mit Aether über, welche auch bei mehrstündigem Erhitzen von Borsäure, wasserfreiem Aether und salzs. Gas entsteht. — Destillirt man eine mit Bromwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung der Borsäure, so erhält man ein zwischen 92 und 135° siedendes Destillat, von welchem der bei 115° übergehende Antheil der Formel $BoBr_3, 13 C_4H_5O + 16 HO$ entspricht. Diese Verbindungen des Borchlorids oder Borbromids mit Aether haben einen beifsenden Geschmack; sie hauchen Borsäure absetzende Dämpfe aus und färben trockenes Curcumapapier braun. Mit Superoxyden bilden sie, ähnlich wie der mit Salzsäure gesättigte Aether, die entsprechenden Chlormetalle.

Phosphor. Nach Blondlot (3) soll die Eigenschaft der wässerigen Harnstofflösung, die feine Zertheilung des geschmolzenen Phosphors beim Schütteln zu befördern, blofs auf

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 209. — (2) Compt. rend. LX, 800; Instit. 1865, 121; Bull. soc. chim. [2] IV, 189; J. pharm. [4] III, 36; J. pr. Chem. XCV, 445; Zeitschr. Chem. 1865, 427; Chem. Centr. 1865, 670; Chem. News XI, 281. — (3) J. pharm. [4] I, 72; Chem. News XI, 87.

ihrer Dichte beruhen, und gesättigten Salzlösungen, sowie solchen von Zucker und ähnlichen Substanzen in gleicher Weise zukommen. H. Schiff (1) hat dagegen an die von Ihm gegebene Erklärung (2) erinnert und erörtert, dafs manche Flüssigkeiten von geringerer Dichte als Wasser, wie Alkohol (3), Holzgeist, Aceton und wässeriges Ammoniak, besser wirken als dieses; dafs Substanzen, deren wässerige Lösung einen gewissen Grad von Zähflüssigkeit besitzt, schon in kleinen Mengen einen ähnlichen Einflufs äufsern, und dafs das Wasserstoffsuperoxyd und das salpetrigs. Ammoniak, welche in Folge der Ozonbildung beim Schütteln des Phosphors mit Wasser entstehen, auf die organischen Bestandtheile des Harns unter Bildung gasförmiger Producte einwirken müssen. Kohlensäurehaltige Wässer und selbst kohlens. Salze (diese werden durch die entstehenden Säuren des Phosphors zersetzt) wirken aus demselben Grunde (durch Gasentwickelung) in ähnlicher Weise. Die Wirksamkeit der Flüssigkeiten bei dem Pulverisiren des Phosphors kann demnach abhängen 1) von ihrer chemischen Natur; 2) von ihrer Dichte; 3) von ihrer Viscosität; 4) von Gasbildung. Sehr feine Zertheilung wird übrigens nach Schiff nur mit reinem wasserhellen Phosphor erreicht, nie mit solchem, der beim Schmelzen gelbe Häute giebt. Phosphor.

Die Kenntnifs der Modificationen des Phosphors ist von Hittorf (4) durch wichtige Thatsachen bereichert worden, insbesondere ist es Ihm gelungen, den sogenannten amorphen Phosphor krystallisirt zu erhalten. Da diese krystallisirte Modification sich durch ihre physikalischen Eigenschaften den Metallen anschliefst, so bezeichnet Hittorf den

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 37; Zeitschr. Chem. 1866, 60; Chem. Centr. 1866, 174. — (2) Jahresber. f. 1861, 110. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. 4. Aufl., I, 558. — (4) Pogg. Ann. CXXVI, 193; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 709; Phil. Mag. [4] XXXI, 311; Chem. News XIII, 188; kurze Notiz in J. pharm. [4] III, 69.

Phosphor. **gewöhnlichen farblosen Phosphor als nichtmetallischen gewöhnlichen,**
den rothen amorphen „ „ metallischen amorphen,
den rothen krystallisirten „ „ metallischen krystallisirten,
von welcher Nomenclatur wir in der folgenden Darlegung Seiner Resultate theilweise Gebrauch machen.

Die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in metallischen amorphen geschieht nach Hittorf am vortheilhaftesten, indem man ihn in einer starkwandigen Glasröhre, die nach dem Evacuiren zugeschmolzen wurde, einige Minuten der Siedetemperatur des Schwefels aussetzt. Eiserne Gefäfse können für gröfsere Mengen die gläsernen ersetzen, da der Phosphor erst in der Glühhitze auf das Eisen einwirkt. — Dafs der Uebergang aus der gewöhnlichen Modification in die metallische unter Wärmeentwickelung stattfindet, hat Hittorf bestätigt und zwischen der Temperatur des erhitzenden Luftbades und der des Phosphordampfes Unterschiede von 75° beobachtet; eine genaue Bestimmung der Wärmeentwickelung konnte jedoch nicht erreicht werden. Bezüglich der Bildung des amorphen Phosphors durch Vermittelung von Jod fand Hittorf, dafs dieselbe allerdings mit Leichtigkeit und ebenfalls unter Wärmeentwickelung schon bei 160° stattfindet, dafs sie aber nicht, wie Brodie annahm, auf einer abwechselnden Bildung und Zersetzung, sondern auf einer Contactwirkung des Jodphosphors beruht, der sich in dem geschmolzenen Phosphor auflöst. Erhitzt man den Niederschlag, welcher bei der Zersetzung des Zweifach-Jodphosphors durch Wasser entsteht, nach dem Auswaschen und Trocknen, so sintert derselbe zusammen und nimmt die Farbe des amorphen Phosphors an. Selen bewirkt die Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors ebenfalls unterhalb 200°, aber weniger rasch als Jod. Auch durch den Funkenstrom eines Inductionsapparates geht der gewöhnliche Phosphor in luftleeren Röhren, wenn dieselben auf etwa 255° erhitzt werden, in amorphen über und zwar, wie besondere Versuche ergaben, in Folge der Wärme-

Phosphor.

und nicht der Lichtwirkung des Funkens; unter dem Einflufs des directen Sonnenlichtes findet die Umwandlung des Dampfes nicht statt.

Den metallischen krystallisirten Phosphor erhielt Hittorf in mikroscopischen nadelförmigen, zu Höckern und Warzen vereinigten Krystallen, als Er den amorphen in einer luftleeren zugeschmolzenen Glasröhre auf 530⁰ erhitzte und die Dämpfe in dem oberen, nur auf 447⁰ erhitzten Theil der Röhre sich verdichten liefs. In gröfserer Menge und deutlicher ausgebildet werden dieselben aus einer Lösung des Phosphors in Blei erhalten. Füllt man eine weite schwer schmelzbare Glasröhre unter Durchleiten von Kohlensäure zu $^1/_4$ mit farblosem Phosphor und den übrigen Raum mit Blei, setzt man die nach dem Evacuiren zugeschmolzene Röhre, des entstehenden hohen Drucks wegen, in ein eisernes, mit Magnesia auszufüllendes und verschliefsbares Rohr ein, und erhitzt man dieses 8 bis 10 Stunden lang unter öfterem Drehen über mehreren Bunsen'schen Brennern, so erscheint nach dem Erkalten die Oberfläche des Blei's mit schwarzen metallglänzenden, an der Luft unveränderlichen blätterigen Krystallen bedeckt, während das Innere der Bleimasse mit kleinen aber dichten und besser ausgebildeten Krystallen durchsetzt ist. Die oberflächlichen Krystalle sind sehr dünn, meistens gebogen und quer gegen ihre Längsrichtung gestreift, wodurch sie das Ansehen von Aneinanderreihungen prismatischer Krystalle erhalten; sie lassen das Licht mit gelbrother Farbe durch, die dünnsten erscheinen roth. Die in der Bleimasse eingeschlossenen Krystalle werden isolirt, indem man Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 in der Kälte mehrere Tage auf dieselbe einwirken läfst (der Phosphor wird als der electronegativere Körper nicht angegriffen); die Krystalle sind nach dem Auskochen mit concentrirter Salzsäure bis auf einen spurweisen Gehalt an Blei (und bei Anwendung von kupferhaltigem Blei auch an Phosphorkupfer) rein, haben eine schwarzviolette Farbe und erscheinen unter

Phosphor. dem Mikroscop als dem Würfel sich nähernde Rhomboëder; Messungen konnten an denselben nicht ausgeführt werden, ihr Isomorphismus mit Arsen, Antimon und Wismuth ist jedoch wahrscheinlich. Das spec. Gew. der blätterigen wie der dichten Krystalle ist (nach Abrechnung des Blei's) bei 15°,5 = 2,34; das Atomvolum des krystallisirten metallischen Phosphors ergiebt sich daher = 13,25, übereinstimmend mit dem des Arsens, wenn man von der durch Herapath = 5,67 bestimmten Dichte desselben ausgeht (1). Der krystallisirte metallische Phosphor ist noch schwerer flüchtig als der amorphe (s. unten), er leitet wie der amorphe die Electricität schwach im Vergleich mit Metallen, aber stark im Vergleich mit gewöhnlichem Phosphor.

Hittorf hat ferner die Dichte und Spannkraft der Dämpfe des gewöhnlichen und des metallischen amorphen und krystallisirten Phosphors bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Das von Ihm befolgte Verfahren bestand darin, den Phosphor in einer dünnwandigen und mit einem zur Condensirung der Dämpfe bestimmten Kugelansatz versehenen Glasröhre zuerst sorgfältig auszutrocknen und die nach dem Evacuiren zugeschmolzene Glasröhre in dem Dampf von Benzoësäure (Siedep. 255°), Quecksilberchlorid (Siedep. 307°), Quecksilberjodid (Siedep. 358°), Schwefel (Siedep. 447°) oder Schwefelphosphor (PS; Siedep. 530°) zu erhitzen. Die phosphorhaltige Röhre wurde zu diesem Zweck in einer weiteren Glasröhre befestigt, welche die erforderliche Substanz enthielt und mit einer Luftpumpe verbunden werden konnte, um das Sieden (des Schwefels) bei geringerem Druck stattfinden zu lassen. Die Dichte des Dampfes ergab sich bei dem metallischen Phosphor aus der Quantität des gewöhnlichen, welcher sich in der

(1) Die Dichte des amorphen Arsens, wie es bei der Sublimation im Wasserstoffstrom in Krusten von muscheligem Bruch erhalten wird, fand Hittorf bei 17° für Stücke = 4,69; für Pulver = 4,72, also bedeutend niedriger als das des krystallisirten.

zuletzt abgekühlten Kugel verdichtete und aus der durch Ausmessen bekannten Capacität der Glasröhre; diejenige des gewöhnlichen aus der angewandten Menge, der Capacität der Röhre und der in Abzug gebrachten Menge des gebildeten metallischen Phosphors. Die folgende Tabelle enthält Hittorf's Versuchsergebnisse. Phosphor.

Gewöhnlicher Phosphor :

	bei 358°				
Dauer des Erhitzens	7′	30′	1 St.	2 St.	6 St. 15′
Gewicht von 1 Liter Dampf in Grm.	13,274	7,47	6,834	5,335	5,399
Spannkraft in MM.	4195	2361	2160	1686	1706

	bei 447°				bei 530°
Dauer des Erhitzens	5′	30′	2 St. 15′	6 St.	2 St. 30′
Gewicht von 1 Liter Dampf in Grm.	15,307	11,872	6,925	6,966	19,998
Spannkraft in MM.	5520	4281	2497	2512	8044

Metallischer amorpher Phosphor :

	bei 358°	bei 409°	bei 447°		bei 530°
Dauer des Erhitzens	1 St.	45′	35′	3 St.	30′
Gewicht von 1 Liter Dampf in Grm.	0,0996	1,085	4,531	4,546	15,265
Spannkraft in MM.	31,5	370,6	1634	1639	6139

Metallischer krystallisirter Phosphor :

	bei 447°	bei 530°	
Dauer des Erhitzens	4 St.	1 St. 15′	
Gewicht von 1 Liter		a	b
Dampf in Grm.	2;573	10,198	10,338
Spannkraft in MM.	928	4101	4158

Die Maxima der Spannkräfte sind demnach in MM. :

	bei 230°	bei 358°	bei 447°	b. 530°
für nichtmetall. Phosphor	514	labil > 4195 stabil 1696	labil > 5520 stabil 2504	8044
„ metall. amorphen	0	31,5	1686	6139
„ metall. krystallisirten	0	unbestimmbar	928	4130

Der gewöhnliche Phosphor nimmt, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, in der evacuirten Glasröhre bei eingetretener erforderlicher Temperatur den gasförmigen Zustand theilweise an und besitzt wahrscheinlich im ersten Augen-

Phosphor. blick eine, dem unterhalb 220° für die Dampfbildung desselben nachweisbaren Gesetz entsprechende Dichte und Spannkraft, die sich jedoch unter Bildung von amorphem Phosphor während der ersten zwei Stunden fortwährend vermindert, nach dieser Dauer des Erhitzens aber beständig bleibt und immer bedeutend gröfser ist als diejenige, welche der aus dem amorphen Phosphor entwickelte Dampf zeigt. Der flüssig gebliebene Antheil geht in die amorphe Modification über und steigert durch die damit verbundene Wärmeentwickelung die Temperatur des Dampfes. Durch einen besonderen Versuch hat Hittorf festgestellt, dafs das Maximum der Dichte des aus gewöhnlichem Phosphor entwickelten Dampfes nicht erniedrigt wird, wenn er mit metallischem amorphem oder krystallisirtem in Berührung steht. — Der amorphe Phosphor gab bei 4stündigem Erhitzen auf 255° keine Spur von Dampf, auch erfolgte bei dieser Temperatur keine Verbrennung als Sauerstoff zugeleitet wurde, wefshalb Hittorf die Richtigkeit der Angabe Schrötter's, dafs die Umwandlung des amorphen Phosphors in gewöhnlichen bei 260° beginne, bezweifelt; die genauere Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Verdampfung anfängt, gelang Ihm nicht. Oberhalb 260° entstehen Dämpfe von stetig wachsender Dichte, aber auch bei höheren Wärmegraden ist die Verdampfung eine sehr langsame, sofern selbst bei 447° in drei Stunden nur etwa die Hälfte des Phosphors abdestillirte. Der Dampf des amorphen Phosphors verdichtet sich, sofern er nicht einer die Glühhitze erreichenden Temperatur ausgesetzt war, beim Erkalten als gewöhnlicher (nur der mit Jod erhaltene condensirt sich vollständig in der amorphen Modification, welche Erscheinung in dem Gehalt desselben an Jodphosphor ihren Grund hat); der unverflüchtigt zurückgebliebene amorphe Phosphor war in Hittorf's Versuchen niemals geschmolzen, hatte aber bei längerem Erhitzen auf 447° die Farbe und das spec. Gew. des me-

tallischen krystallisirten angenommen (1). Es ist bemerkenswerth, daſs das Maximum der Dichte des aus gewöhnlichem Phosphor erzeugten Dampfes bei 358° gröſser ist, als jenes, welches der aus amorphem bei 447° gebildete erreicht. Der letztere läſst sich daher von 447° auf 358° abkühlen, ohne den Aggregatzustand zu ändern. Hittorf hielt es hiernach für möglich, den gewöhnlichen Phosphor bei einer unter 300° liegenden Temperatur in Dampf zu verwandeln und in einem Gefäſs von höherer Temperatur als amorphen zu verdichten. Der Versuch entsprach dieser Voraussetzung jedoch nicht, worin der Beweis liegt, daſs der Dampf des gewöhnlichen Phosphors bei 358° eine höhere Spannkraft bleibend behält, als diejenige ist, welche mit dem amorphen erhalten werden kann. — Leitet man Phosphordampf mittelst eines Wasserstoffstromes durch eine, theilweise bis zum Weiſsglühen, theilweise nur bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzte Röhre, um ihn dann in Wasser zu condensiren, so bildet sich in dem weniger erhitzten Theil immer ein Beschlag von amorphem Phosphor, der sich dem destillirenden farblosen theilweise beimischt. Hittorf zieht aus diesem, mit der Einwirkung der Electricität im Einklang stehenden und durch weitere Versuche bestätigten Ergebniſs den Schluſs, daſs Phosphordampf, der bis zum Glühen erhitzt war, beim Erkalten sich zum Theil wie der Dampf des metallischen Phosphors verhält und als solcher verdichtet wird, und zwar in um so gröſserer Menge, je höher die Temperatur stieg. Wurde die Glühhitze nicht erreicht, so verdichtet sich der Dampf vollständig als gewöhnlicher Phosphor. Welche Veränderungen der Dampf in so hohen Temperaturen erfährt, hofft Hittorf durch das Studium anderer Verbindungen, die bei niedrigeren Wärmegraden ähnliche Dampfverhältnisse zeigen, aufzuklären.

Phosphor.

(1) Hittorf hat gefunden, daſs auch das Arsen ohne Zeichen von Schmelzung verdampft, wenn es in einer evacuirten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt wird.

Phosphor. Th. B. Groves (1) hat an amorphem Phosphor, welcher zwei Jahre lang in einem zerbrochenen Glasgefäfs der Luft ausgesetzt war, langsame Oxydation unter Bildung von phosphoriger und Phosphorsäure beobachtet. Etwa 16 pC. des Phosphors waren in Säure übergegangen. Die feuchte Masse verbreitete den (Ozon-)Geruch des sich oxydirenden Phosphors, zeigte jedoch kein Leuchten.

E. Baudrimont (2) schliefst aus einigen Versuchen über die Bildung des weifsen Phosphors, dafs derselbe weder krystallisirter, noch allotropisch modificirter, sondern gewöhnlicher Phosphor ist, dessen Oberfläche durch den im Wasser gelösten Sauerstoff corrodirt wurde. Die Mitwirkung des Wassers beschleunigt nach Ihm die Bildung der weifsen Schicht, in luftfreiem Wasser entsteht diese aber nicht (3). Dafs der Phosphor bei der langsamen Oxydation an der Luft seine Durchsichtigkeit bewahrt und demnach die Gegenwart des Wassers nothwendig erscheint, hat Baudrimont nicht erwähnt.

Blondlot (4) hat die Bedingungen für die Bildung der schwarzen, von Thénard zuerst beobachteten Modification (5) des Phosphors untersucht, und Thénard's Angabe, dafs dieselbe nur mit vollkommen reinem und farblosem Phosphor erhalten wird, bestätigt. Um den gewöhnlichen Phosphor zu diesem Zweck durch Destillation im Wasserstoffstrom zu reinigen, findet Blondlot es nothwendig, den gelbgewordenen Antheil desselben (welcher flüchtig sei) durch Aussetzen an das Sonnenlicht in rothen

(1) Pharm. J. Trans. [2] VI, 643; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 270. — (2) Compt. rend. LXI, 857; Bull. soc. chim. [2] V, 206; J. pharm. [4] III, 17; Zeitschr. Chem. 1866, 31; Chem. Centr. 1866, 255. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl., I, 560. — (4) Compt. rend. LX, 830; Instit 1865, 147; Bull. soc. chim. [2] III, 415; J. pharm. [4] I, 407; N. Arch. ph. nat. XXIII, 116; J. pr. Chem. XCVI, 254; Zeitschr. Chem. 1865, 407; Dingl. pol. J. CLXXVII, 316; Chem. News XI, 280. — (5) Vgl. auch L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl., I, 558.

zu verwandeln (der in der Retorte zurückbleibe) und diese abwechselnde Insolation und Destillation so lange zu wiederholen, bis ein völlig farbloses Product erhalten wird. Solcher Phosphor erfährt die Umwandlung in die schwarze Modification nicht nur durch rasche Abkühlung im geschmolzenen Zustande, sondern auch, und zwar leichter und sicherer, durch ein sehr allmäliges Erkaltenlassen unter Wasser bis auf die Temperatur von etwa 5° bis 6°, bei welcher die Färbung plötzlich eintritt. Durch Schmelzen oder Destilliren geht die schwarze Modification wieder in die farblose über, wird jedoch durch langsame Abkühlung wieder regenerirt; sie ist etwas weicher als die farblose, theilt aber alle anderen Eigenschaften derselben (über Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallisirbarkeit, sowie über die Prüfung der Reinheit ist Nichts angegeben). Blondlot betrachtet diese schwarze Modification wegen ihrer Beständigkeit als eine typische, zu welcher die farblose nur den Uebergang bilde. Phosphor.

Unterphosphorige Säure. L. Berlandt (1) hat Verfahrungsweisen zur Darstellung des unterphosphorigs. Natrons und Kalks für die medicinische Anwendung beschrieben. Wir führen aus Seiner Mittheilung nur an, daſs die in gewöhnlicher Weise erhaltene Lösung des Kalksalzes nach dem Verdampfen durch schwefels. Natron zersetzt, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefels. Kalk getrennt und das zur Trockne verdampfte Filtrat mit Weingeist extrahirt wird, welcher nur das unterphosphorigs. Natron aufnimmt. Aus der weingeistigen Lösung des letzteren wird durch eine gleichfalls weingeistige Lösung von essigs. Kalk das reine Kalksalz gefällt.

Phosphorsäure. A. Grabowski (2) bedient sich zur bequemen Darstellung gröſserer Mengen von wasserfreier Phosphorsäure

(1) Arch. Pharm. CXXII, 237; Chem. Centr. 1865, 1055. — (2) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 170; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 119 (mit Abbildung); Zeitschr. Chem. 1865, 698.

Phosphorsäure. einer 14'' hohen, 12'' weiten, unten offenen Trommel aus verzinntem, hart gelöthetem Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestell getragen und hat oben einen innen geknickten, etwa 1'' weiten Schornstein, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes verengen kann. In eine seitliche, viereckige, $1^1/_2$'' weite Tubulatur der Trommel ist mittelst eines Holzpfropfens ein kupferner Löffel mit eisernem Stiel eingepafst. Zur Aufnahme der gebildeten Säure dient ein weithalsiges Glasgefäfs, auf das ein weitmündiger blecherner Trichter pafst, der mit seinem oberen, etwa $^1/_4$'' weiteren Rande die Trommel in der Art abschliefst, dafs durch Senken des Glasgefäfses die Luft in der Trommel erneuert werden kann. Man erhitzt zuerst den Löffel, pafst dann den Trichter möglichst schliefsend an die Trommel an und trägt nun mittelst einer Zange den gut abgetrockneten Phosphor durch die Tubulatur in den Löffel ein, indem man während der Verbrennung durch Senkung des Trichters und Lüftung des Korks den Luftzutritt regelt. Nur Anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel. Bei trockenem Wetter ist das Product immer pulverig und läfst sich leicht mit den Händen in das Glasgefäfs herunterklopfen.

J. Watts (1) ermittelte für das spec. Gew. der wässerigen (mittelst amorphem Phosphor und Salpetersäure bereiteten) Phosphorsäure von verschiedenem Gehalt die nachstehenden Zahlen :

(1) Chem. News XII, 160; Zeitschr. Chem. 1866, 57.

Phosphorsäure.

Spec. Gew.	pC. PO_5	Spec. Gew.	pC. PO_5	Spec. Gew.	pC. PO_5	Spec. Gew.	pC. PO_5
1,508	49,60	1,369	39,21	1,236	27,30	1,095	12,18
1,492	48,41	1,356	38,00	1,226	26,36	1,081	10,44
1,476	47,10	1,347	37,37	1,211	24,79	1,073	9,53
1,464	45,68	1,339	36,74	1,197	23,23	1,066	8,62
1,453	45,38	1,328	36,15	1,185	22,07	1,056	7,39
1,442	44,13	1,315	34,82	1,173	20,91	1,047	6,17
1,434	43,95	1,302	33,49	1,162	19,73	1,031	4,15
1,426	43,28	1,293	32,71	1,153	18,81	1,022	3,03
1,418	42,61	1,285	31,94	1,144	17,89	1,014	1,91
1,401	41,60	1,276	31,03	1,136	16,95	1,006	0,790
1,392	40,86	1,268	30,13	1,124	15,64		
1,384	40,12	1,257	29,16	1,113	14,33		
1,376	39,66	1,247	28,24	1,109	13,25		

Schwefel.

Moutier und Dietzenbacher (1) glauben beobachtet zu haben, daſs der gewöhnliche Schwefel wie durch Jod (2), so auch bei dem Zusammenschmelzen mit sehr kleinen, 0,0016 bis 0,0025 seines Gewichtes betragenden Mengen von Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Campher, Terpentinöl und selbst mit Kohle (von Zuckerkohle genüge 0,001) in weichen Schwefel übergeht. Nach dem Ausgieſsen auf eine kalte Porcellan- oder Glasfläche stellt derselbe eine schwarze plastische Masse dar, die langsam den krystallinischen Zustand annimmt und in Schwefelkohlenstoff nur zu etwa einem Dritttheil löslich ist; der durch Zusatz von Oel oder Wachs erhaltene weiche Schwefel ist dagegen in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich; die Lösung liefert dunkelroth gefärbte octaëdrische Krystalle. Mit Campher erfolgt nach Ihnen diese Umwandlung bei 230°, mit Kohle bei 270°, mit den übrigen Substanzen aber erst bei höherer Temperatur. Erhitzt man in demselben Oelbade reinen und mit Kohle gemischten Schwefel, so wird bei 270° der erstere zäh, der kohlenhaltige dagegen dünnflüssig, besonders nach mehrmaligem

(1) Compt. rend. LX, 353; Bull. soc. chim. [2] IV, 104; J. pharm. [4] I, 233; Pogg. Ann. CXXIV, 644; J. pr. Chem. XCIV, 316; Zeitschr. Chem. 1865, 520; Chem. Centr. 1865, 543, 814; Dingl. pol. J. CLXXVI, 118. — (2) Jahresber. f. 1862, 58.

Schwefel. Schmelzen. — A. Keller (1) bestreitet die Richtigkeit der Angaben von Moutier und Dietzenbacher. Er fand bei der Wiederholung Ihrer Versuche, dafs die genannten Zusätze unter den angegebenen Bedingungen auf die Eigenschaften des Schwefels keinen merklichen Einflufs üben.

Ch. M. Wetherill (2) hat an einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium, die längere Zeit in einer locker verschlossenen Flasche sich selbst überlassen blieb, die folgenden Erscheinungen beobachtet. Die Flüssigkeit, welche allmälig den Geruch nach Schwefelammonium verlor und den nach Schwefeläthyl annahm, hatte sich nach 11 Monaten dunkel braunroth gefärbt und eine reichliche Menge schuppiger, undeutlich ausgebildeter Krystalle von unterschwefligs. Ammoniak abgeschieden; sie enthielt kein Schwefelammonium mehr. Nach dem Abfiltriren der Krystalle bildeten sich in kurzer Zeit durchsichtige gelbe, theilweise 2 Zoll lange Nadeln von prismatischem Schwefel, die schnell trüb und rissig wurden und sich mit fast farblosen Octaëdern von rhombischem Schwefel bedeckten, während die Abscheidung von prismatischem Schwefel und unterschwefligs. Ammoniak fortdauerte. Wetherill nimmt an, dafs das Schwefelammonium sich theilweise mit Alkohol zu Schwefeläthyl und Ammoniumoxydhydrat (Mercaptan wurde nicht aufgefunden) umgesetzt, zum Theil unter Freiwerden von Schwefel oxydirt habe und dafs dieser freie Schwefel in unterschwefligs. Ammoniak gelöst blieb. Bezüglich der Betrachtungen über die Modificationen des Schwefels, in welche Er gelegentlich dieser Mittheilung eingeht und die sich auf die früher angenommene Dampfdichte des Schwefels stützen, verweisen wir auf die Abhandlung.

(1) Bull. soc. chim. [4] IV, 346; Zeitschr. Chem. 1866, 58; Chem. Centr. 1866, 174. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 338; Chem. News XIII, 98.

Schwefel.

Wie W. F. Barrett (1) gefunden hat, bringt eine reine Wasserstoffflamme an der Oberfläche sehr verschiedenartiger fester, metallischer und nichtmetallischer, sowie mancher flüssiger Substanzen eine in Gestalt eines tiefblauen Ringes auftretende Lichterscheinung hervor, ohne dabei in irgend einem ihrer Theile selbst eine Färbung anzunehmen. Diejenigen Stellen solcher Körper, welche vorläufig mittelst einer Knallgasflamme zum Glühen erhitzt wurden, zeigen das Phänomen nicht mehr; auch wird dasselbe mit der Flamme des Alkohols, Schwefelkohlenstoffs, Kohlenoxydes, Sumpfgases und Leuchtgases, selbst wenn man die Temperatur derselben durch ein Gebläse steigert, nicht erhalten und ebensowenig mit der Knallgasflamme. Barrett kam in Folge vielfältiger Versuche zu dem Ergebnifs, dafs dieser blaue Ring von Schwefel herrührt, und dafs er sowohl mit dem freien Metalloïd, als mit den Schwefelmetallen im Allgemeinen, mit Schwefelsäure und mit manchen schwefels. Salzen, insbesondere Alaun (bei diesen wahrscheinlich in Folge von Reduction) erhalten wird, während andere schwefels. Salze (schwefels. Natron z. B.) sie nicht geben, und dafs mittelst dieser Reaction die kleinsten Spuren von freiem Schwefel noch sicher erkannt werden können (2). Er nimmt an, dafs der atmosphärische Staub entweder Schwefel, oder eine leicht zersetzbare Schwefelverbindung, vielleicht schwefels. Ammoniak, enthalte, welche die Lichterscheinung an den der Luft ausgesetzt gewesenen Substanzen unter den ange-

(1) In der S. 124 angeführten Mittheilung. — (2) In einem befeuchteten homöopathischen Schwefelpulver wurde auf diesem Wege der Schwefelgehalt noch erkannt, doch war die Reaction schwächer als mit dem atmosphärischen Staube. Berührt man ein vulkanisirtes Caoutchoucrohr mit den Fingern und taucht diese in Wasser, so giebt die Oberfläche desselben beim Daraufleiten einer Wasserstoffflamme die Lichterscheinung deutlich. Mit Wasserstoff, der durch eine solche vulkanisirte Röhre geleitet wurde, tritt sie in Folge von mitgerissenem Schwefelstaub immer ein.

gebenen Umständen veranlasse, und hat in der That gefunden, daſs dieselbe auf frischen Bruchflächen solcher Körper nicht unmittelbar und nicht wenn sie in verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt wurden, sondern erst nach ein- bis mehrtägigem Aussetzen an die Luft hervorgerufen werden kann. — An einigen Substanzen, wie Zinn und Blei, beobachtete Barrett bei der Berührung mit der Wasserstoffflamme einen scharlachfarbenen grüngesäumten Lichtpunkt, dessen Ursache jedoch nicht ermittelt wurde.

Wasserstoff-Kohlensesquisulfid. O. Löw (1) hat bei dem Studium der von Hermann (2) und Guignet (3) beobachteten und theilweise untersuchten Einwirkung des Natriumamalgams auf Schwefelkohlenstoff die folgenden Resultate erhalten. Schüttelt man halbflüssiges Natriumamalgam in einer verschlieſsbaren starken Flasche mit Schwefelkohlenstoff, der nach und nach in Mengen von 15 Grm. zuzusetzen ist, so wird dieser mit zunehmender Schnelligkeit und unter bedeutender, durch Abkühlung zu mäſsigender Erhitzung gebunden; gasförmige Producte treten dabei nicht auf. Wenn bei weiterem Zusatz von Schwefelkohlenstoff keine Erwärmung mehr stattfindet, so trägt man den Inhalt des Gefäſses in Wasser ein, filtrirt die unter Zischen entstehende dunkelrothe Lösung, scheidet den bedeutenden Quecksilbergehalt derselben durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff ab (weniger vollständig wird das Quecksilber als Schwefelmetall gefällt, wenn man die Lösung mehrere Wochen mit Schwefelkohlenstoff in Berührung läſst) und gieſst das völlig quecksilberfreie Filtrat unter Umrühren in verdünnte Salzsäure. Es entsteht unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein rother flockiger, bald zusammenbackender Niederschlag, der bis zum Verschwin-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 483; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 723; Chem. Centr. 1865, 941; Sill. Am. J. [2] XLI, 251. — (2) Jahresber. f. 1860, 397. — (3) Jahresber. f. 1861, 122; vgl. auch bezüglich einer Verbindung CHS Jahresber. f. 1856, 294.

den des Schwefelwasserstoffgeruches mit heifsem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen gepulvert und durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Filtriren und Verdampfen gereinigt wird. Die auf diese Weise erhaltene Substanz stellt ein glänzendes violettes Pulver dar, dessen Zusammensetzung der Formel HC_2S_3 entspricht. Löw betrachtet dieselbe nach ihren Eigenschaften, insbesondere der Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle, als *Wasserstoff-Kohlensesquisulfid*, und interpretirt ihre Bildung durch die Annahme, dafs zuerst nach der Gleichung: $2\,C_2S_4 + Na_3Hg = [2\,NaC_2S_3 + NaS, HgS]$ ein quecksilberhaltiges Doppelsalz entstehe, in welchem bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber durch Wasserstoff ersetzt werde, worauf die Zerlegung mit Salzsäure entsprechend der Gleichung: $(2\,NaC_2S_3 + NaS, HS) + 3\,HCl = 3\,NaCl + 2\,HS + 2\,HC_2S_3$ erfolge. Das Wasserstoff-Kohlensesquisulfid zeigt folgende Eigenschaften: In einer Glasröhre erhitzt schmilzt es bei etwa 100° zu einem zähen Harz, fängt bei 150° an sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu zersetzen und giebt bei 200° ein gelbes amorphes übelriechendes Sublimat; in höherer Temperatur bleibt eine voluminöse Kohle. Es ist wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff und alkalischen Schwefelmetallen, unter theilweiser Zersetzung auch in reinen, kohlens. und schwefligs. Alkalien; die Lösungen haben eine rothe Farbe. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und wird daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt; mit einer Chlormischung liefert es bei längerer Einwirkung ein dem schwefligs. Kohlensuperchlorid ähnlich riechendes Product; durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50 wird es mit Heftigkeit zersetzt. Bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser löst sich das Wasserstoff-Kohlensesquisulfid unter Hinterlassung eines gelblichen Pulvers (oxals. Baryt, gemengt mit einer Schwefel und Kohlenstoff enthaltenden Verbindung) zu einer schwarzvioletten Flüssigkeit auf.

Wasserstoff-Kohlensesquisulfid.

Wasserstoff-Kohlensesquisulfid.

Durch Einleiten von Kohlensäure wird aus dieser Lösung kohlens. Baryt nebst einem dunkelbraunen, nicht näher untersuchten Zersetzungsproduct (C_2S_2 nach Löw's Vermuthung) abgeschieden, worauf das rubinrothe alkalisch reagirende Filtrat beim Verdampfen ein schwarzes, in Wasser und Weingeist leicht lösliches Baryumsalz von der Zusammensetzung BaC_2S_3 hinterläfst. Durch Salzsäure wird aus diesem die mit der oben beschriebenen identische Wasserstoffverbindung gefällt, durch Chlor ein brauner flockiger, in kochender Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure löslicher Niederschlag, den Löw für das Kohlensesquisulfid C_2S_3 hält. Nur der kleinere Theil des Wasserstoff-Kohlensesquisulfides wird bei der Einwirkung des Baryts in die Baryumverbindung verwandelt, der gröfsere aber, wie Löw vermuthet, nach der Gleichung : $2(HC_2S_3) + 6BaO = BaO,C_2O_3 + 4BaS + BaC_2S_2 + 2HO$ unter Bildung von Kohlenmonosulfidbaryum (das nicht isolirt wurde) zersetzt. Löw führt noch an, dafs die Kohlensesquisulfidverbindungen der Leichtmetalle sämmtlich dunkelroth bis schwarz und in Wasser mit rother Farbe löslich sind, die der schweren Metalle dagegen dunkelgefärbte Niederschläge bilden, und dafs weder die Natriumverbindung beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd, noch die Baryumverbindung beim Kochen mit Bleioxyd Ameisensäure liefert. Er sieht darin den Beweis, dafs die Verbindung HC_2S_3 nicht die Constitution des Sulfoforms hat.

Schwefelkohlenstoff.

G. Gore (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Schwefelkohlenstoff, wasserfreier Aether, Chlorschwefel, Zinnchlorür, Arsenchlorür und ähnliche Flüssigkeiten zur Anwendung als Lösungsmittel für Substanzen, die auf einander einwirken sollen, Vortheile bieten. Von den zahlreichen einzelnen Beobachtungen, die Er zugleich über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu einer grofsen

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 414.

Zahl von Verbindungen mitgetheilt hat, können wir hier nur anführen, dafs derselbe die Chloride, Bromide und Jodide des Phosphors, Arsens und Antimons, sowie die des Schwefels und Selens und den Wasserstoffschwefel mit Leichtigkeit löst und sich mit Zinn- und Titanchlorid mischt, die Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen der meisten Metalle dagegen, sowie alle Sauerstoffsalze darin unlöslich sind. Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff wirkt im Allgemeinen reducirend, eine solche von Brom oder Jod in demselben Menstruum oxydirend.

Schwefelsäure.

Dietzenbacher (1) hat gefunden, dafs die rauchende (mit zweifach-schwefels. Natron bereitete) Schwefelsäure wasserfreies schwefels. Natron enthält, das sich bei der Behandlung der Säure mit heifser Salpetersäure, mit Chlor, Königswasser, Aether oder Alkohol in Krystallen absetzt.

Selen.

Zur Gewinnung des Selens aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäurefabriken kocht R. Böttger (2) den mit Wasser vorher gut ausgewaschenen Schlamm anhaltend mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligs. Natron und filtrirt dann die Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure, wo sich das durch eine nochmalige gleiche Behandlungsweise zu reinigende Selen abscheidet.

R. Weber (3) beschreibt nachstehende Verbindungen des Selenacichlorids (4) mit Zinn-, Titan- und Antimonchlorid. *Selenacichlorid-Zinnchlorid*, 2 SeClO, $SnCl_2$, scheidet sich unter Wärmeentwickelung beim Vermischen beider Chloride als schwere, beim Erkalten krystallinisch

(1) Compt. rend. LXI, 126; Bull. soc. chim. [2] IV, 200. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 439; Dingl. pol. J. CLXXXVI, 40; Zeitschr. Chem. 1865, 528; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 270; Phil. Mag. [4] XXX, 445. — (3) Pogg. Ann. CXXV, 325; Berl. Acad. Ber. 1865, 154; J. pr. Chem. XCV, 145; Chem. Centr. 1865, 620; Bull. soc. chim. [2] V, 46; Instit. 1866, 8. — (4) Jahresber. f. 1859, 90.

erstarrende Flüssigkeit aus. Es ist leicht schmelzbar, zerfliefslich und in Wasser vollkommen löslich. *Selenacichlorid-Titanchlorid*, 2 SeClO, $TiCl_2$, bildet nach dem Entfernen des überschüssigen Chlortitans ein gelbes, durch Wasser leicht zersetzbares Pulver. *Selenacichlorid-Antimonsuperchlorid*, 2 SeClO, $SbCl_5$, scheidet sich nach dem Erkalten des Gemisches in feinen weifsen Nadeln aus, die beim Erhitzen schmelzen und an der Luft rasch zerfliefsen.

Selendithionigs. und selentrithions. Kali.

Von der durch Schaffgotsch (1) beobachteten Löslichkeit des Selens in schwefligs. Salzen ausgehend, hat B. Rathke (2) die Einwirkung der schwefligs. Alkalien auf dieses Metalloïd genauer untersucht und die Existenz zweier neuen Doppelsäuren festgestellt. Digerirt man Selen mit einer Lösung von neutralem schwefligs. Kali und läfst man die leicht zersetzbare Flüssigkeit, nachdem sie von dem beim Erkalten auf Wasserzusatz gefällten Selen abfiltrirt wurde, in der Kälte verdunsten, so krystallisirt zuerst ein schwerlösliches selenhaltiges Salz I in kleinen glänzenden Prismen, später ein davon verschiedenes, viel leichter lösliches II, welches die Hauptmasse der gelösten Substanz bildet; das überschüssige schwefligs. Kali bleibt in der Mutterlauge. — Das leichter lösliche Salz II bezeichnet Rathke als *selendithionigs. Kali* (3); die Zusammensetzung desselben entspricht, von einem

(1) Jahresber. f. 1853, 329; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 85; f. 1864, 146. — (2) J. pr. Chem. XCV, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 564; Chem. Centr. 1865, 787; Bull. soc. chim. [2] IV, 347. — (3) S. Cloëz hat (Bull. soc. chim. [2] IV, 419) gelegentlich dieser Abhandlung die Priorität der Entdeckung des selendithionigs. Kali's für sich in Anspruch genommen. Die einzige darauf bezügliche Angabe findet sich in dem Sitzungsbericht der Pariser société chimique vom 13. December 1861 und lautet also : „Herr Cloëz besprach Versuche, welche sich auf die Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}S\\Se\end{matrix}\right\} O_2$, KO beziehen. Er erhielt dieses Salz, für welches Er die Bezeichnung *Selenhyposulfite* vorschlägt, durch Einwirkung von Selen auf schwefligs. Kali bei 150° in geschlossenen Gefäfsen."

nicht bestimmten Gehalt an Krystallwasser und fremden Beimischungen abgesehen, der Formel $KO, SSeO_2$. Es enthält stets eine gewisse Menge von dithionigs. Kali (in isomorpher Mischung, wie Rathke annimmt) und bedeutende Mengen von Mutterlauge eingeschlossen und kann durch Umkrystallisiren nicht von denselben befreit werden. Da die Bildung des selendithionigs. Kali's auf einer Addition des Selens zu den Elementen des schwefligs. Kali's beruht, so wird es neben dithionigs. Salz auch erhalten, wenn man eine Lösung von Selenkalium mit schwefliger Säure versetzt. Es krystallisirt selbst aus geringen Mengen der Lösungen leicht in grofsen, sehr dünnen sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems, welche an feuchter Luft zerfliefsen, über concentrirter Schwefelsäure aber unter theilweisem Verlust ihres Krystallwassers verwittern. Beim Erhitzen bräunen sie sich unter Bildung von Mehrfach-Schwefelmetall. Mit Wasser übergossen scheiden sie Selen ab, worauf die filtrirte Lösung durch Verdunstung wieder Krystalle liefert, die gegen Wasser dasselbe Verhalten zeigen, so dafs durch wiederholtes Umkrystallisiren zuletzt alles selendithionigs. Kali zersetzt wird; die Flüssigkeit enthält alsdann eine gewisse Menge des schwerer löslichen Kalisalzes I. Säuren, selbst schweflige Säure, fällen aus der wässerigen Lösung den ganzen Gehalt an Selen in dichten Flocken, Chlorbaryum und Barytwasser fällen schwefligs. Baryt und Selen; Kalk- und Mangansalze bewirken eine ähnliche Zersetzung. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt das Salz einen Niederschlag von Selensilber, unter Bildung einer äquivalenten Menge von schwefels. Kali : $KO, SSeO_2 + AgO = AgSe + KO, SO_3$. Neutrale Silberlösung zersetzt daher gleichzeitig einen Theil der Säure in Selen und schweflige Säure. Cyanquecksilber bildet beim Kochen Selenquecksilber und schwefels. Kali, neutrale Cadmiumlösungen fällen weifses schwerlösliches selendithionigs. Cadmium, das beim Erhitzen in Selencadmium und Schwefelsäure zersetzt wird.

Selendithionigs. und selentrithions. Kali.

Selen-dithionigs. und selen-trithions. Kali.

Mit frisch gefälltem Schwefelsilber setzt sich das selendithionigs. Kali bei der Digestion leicht und vollständig zu Selensilber und dithionigs. Kali um. Jod fällt Selen, das durch überschüssiges Jod oxydirt wird. Eisenchlorid fällt Selen nebst einem braunen eisenoxydhaltigen Niederschlage. Zur Analyse des selendithionigs. Kali's, welche wegen des nicht zu entfernenden Gehalts an dithionigs. und schwefligs. Salz Schwierigkeiten bot, wurde dasselbe mit einer Lösung von Quecksilbercyanid während 30 Minuten im Sieden erhalten, wodurch das selendithionigs. Salz nach der Gleichung : $KO, SSeO_2 + HgCy + HO = HgSe + KO, SO_3 + HCy$ leicht und vollständig, das dithionigs. dagegen nur theilweise und in wechselnder Menge nach der Gleichung : $KO, S_2O_2 + HgCy + HO = HgS + KO, SO_3 + HCy$ zersetzt wird. Aus dem Schwefelgehalt des Niederschlages wurde die aus dem dithionigs. Salz gebildete Schwefelsäure, aus dem Selengehalt und der überschüssigen Schwefelsäure das selendithionigs. Salz berechnet. — Aehnlich wie schwefligs. Kali verhalten sich gegen Selen die schwefligs. Salze des Natriums, Ammoniums und Magnesiums. Das Natron- und das Ammoniaksalz sind sehr unbeständig; ersteres liefert nur bei Gegenwart von viel dithionigs. Natron selenhaltige Krystalle, welche Rathke nicht näher untersuchte, aber als Beweis für den Isomorphismus der dithionigs. und selendithionigs. Salze betrachtet. Schwefligs. Magnesia wirkt auf Selen nur langsam ein, die Producte wurden nicht genau studirt. — Das oben erwähnte zuerst auskrystallisirende Salz I bezeichnet Rathke als *selentrithions. Kali*; seine Zusammensetzung entspricht der Formel KO, S_2SeO_5. Am reichlichsten, aber durch einen 6 bis 11 pC. betragenden Gehalt an schwefels. Kali verunreinigt, entsteht es, wenn die Lösung eine gewisse Menge saures schwefligs. Kali enthält. Es bildet sich auch (analog dem trithions. Salz) bei der Digestion von Selen mit einer Lösung von zweifach-schwefligs. Kali bei 50° bis 60°, aber sofern es in der

Wärme leicht in Selen, schweflige Säure und schwefligs. Kali zerfällt, nur in geringer Menge. Es entsteht ferner bei dem Verdunsten einer Lösung von selendithionigs. und zweifach-schwefligs. Kali (das gleichzeitig gebildete unterschwefligs. Kali kann hier Veranlassung zur Bildung von trithions. Salz geben), und selbst aus neutralen oder alkalischen Lösungen von Selen in schwefligs. Salzen krystallisirt nach längerem Stehen an der Luft immer eine gewisse Menge von selentrithions. Salz, sofern durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure zweifach-schwefligs. Salz gebildet wird. Es wird dagegen nicht erhalten durch Einwirkung der freien schwefligen Säure auf das selendithionigs. Kali, und ebensowenig durch die Einwirkung der selenigen Säure auf das dithionigs. Salz (im letzteren Fall werden Selen und Schwefel abgeschieden und durch Verdunstung trithions. Kali gebildet). Am reinsten gewinnt man es, indem man eine Lösung von dithionigs. Kali, die überschüssiges neutrales schwefligs. Kali enthält, mit einer concentrirten Lösung von seleniger Säure versetzt. Die Flüssigkeit giebt unter Erwärmung sogleich einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich nach dem Erkalten noch vermehrt und durch Waschen mit kaltem Wasser bis auf einen spurweisen Rückhalt an schwefligs., selenigs. und selendithionigs. Kali von fremden Salzen befreit wird. — Nach dem zuerst beschriebenen Verfahren wird das selentrithions. Kali in luftbeständigen, sehr dünnen Prismen mit glasglänzenden Flächen erhalten, die aber keine Messung zulassen. Das Salz ist wasserfrei; es löst sich in Wasser klar, zersetzt sich aber in der Lösung bei längerem Stehen, und zwar, wie Rathke in einer späteren Notiz (1) angiebt, zum Theil in Selen und dithions. Kali (wodurch die früher angegebene Bildungsweise der Dithionsäure (2) ihre Er-

Selendithionigs. und selentrithions. Kali.

(1) J. pr. Chem. XCVII, 56. — (2) Jahresber. f. 1864, 143.

Selen-dithionigs. und selen-trithions. Kali.

klärung findet), zum Theil in Selen, schwefels. Kali und schweflige Säure; die Umstände, welche die erstere Zersetzungsweise begünstigen, konnte Rathke nicht ermitteln, die letztere findet in der Siedehitze und bei dem Verdampfen über Schwefelsäure im geschlossenen Raume vorwiegend statt. Säuren fällen die Lösung in der Kälte nicht, in der Siedehitze scheiden sie unter Entwickelung von schwefliger Säure Selen ab. Auch schweflige Säure und Chlorbaryum fällen das reine Salz nicht, wodurch sich dasselbe von dem selendithionigs. unterscheidet. Mit ammoniakalischer Silberlösung erhitzt wird das selentrithions. Kali nach der Gleichung : $KO, S_2SeO_5 + AgO = AgSe + KO, SO_3 + SO_3$ zersetzt, welches Verhalten Rathke zur Analyse desselben benutzte. Cyanquecksilber giebt unter denselben Umständen Selenquecksilber.

Zur Erklärung der Bildungsweisen des selentrithions. und des trithions. Kali's stützt Rathke sich auf die Thatsachen, dafs

1) aus dithionigs. Kali und schwefliger Säure — trithions. Kali und Schwefel,

2) aus dithionigs. Kali und seleniger Säure — trithions. Kali, Schwefel, Selen und selenige Säure,

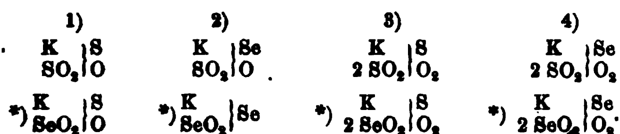
3) aus selendithionigs. Kali und schwefliger Säure — selentrithions. Kali, trithions. und dithionigs. Kali,

4) aus selendithionigs. Kali und seleniger Säure — selentrithions. Kali, Selen und selenigs. Kali — entstehen.

Er nimmt an, dafs ein Theil des dithionigs. oder selendithionigs. Kali's sich unter dem Einflufs der schwefligen oder selenigen Säure in die Elemente des Schwefel- oder Selenkaliums (auf welches die vorhandene Säure weiter einwirke) einerseits und in den Rest SO_3 (welcher mit einem Theil des angewandten Salzes trithions. oder selentrithions. Salz bilde) zersetze. Bezüglich der für die einzelnen Fälle gegebenen zahlreichen Gleichungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Selen-dithionigs. und selen-trithions. Kali.

Die Darstellung des unterselenigs. Kali's ist Rathke nicht gelungen. Er hebt die vollkommene Analogie in dem Verhalten des dithionigs. 1) und selendithionigs. Salzes 2) einerseits und des trithions. 3) und selentrithions. 4) andererseits, wie sie durch die nachstehenden Formeln angedeutet ist, hervor, und macht auf eine Reihe noch nicht dargestellter correspondirender Verbindungen aufmerksam, deren Formeln hier mit *) bezeichnet beigesetzt sind :



1)	2)	3)	4)
$\left.\begin{matrix}K\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}K\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}K\\2\,SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}K\\2\,SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O_2\end{matrix}$
*) $\left.\begin{matrix}K\\SeO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O\end{matrix}$	*) $\left.\begin{matrix}K\\SeO_2\end{matrix}\right\}Se$	*) $\left.\begin{matrix}K\\2\,SeO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O_2\end{matrix}$	*) $\left.\begin{matrix}K\\2\,SeO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O_2\end{matrix}$.

Chlor. Chlorwasserstoff.

G. Gore (1) hat mittelst des früher von Ihm beschriebenen (2), etwas modificirten Apparates eine grofse Zahl verschiedenartiger fester Substanzen der Einwirkung der verdichteten flüssigen Salzsäure unterworfen und für diese eine geringere chemische Energie und ein noch geringeres Lösungsvermögen festgestellt, als die der verdünnten Säure sind. Einige in verdünnter Säure leichtlösliche Metalle, wie Magnesium, Zink und Eisen, erhalten sich in der flüssigen Säure unverändert; mehrere Oxyde (Aetzkalk z. B.), Schwefelmetalle und einige kohlens. Salze werden nicht angegriffen. In anderen Fällen tritt eine schwache oder langsame Einwirkung ein, welche Gore zum Theil auf Rechnung der vorhandenen gasförmigen Säure setzt. Kalium und Natrium verwandeln sich ohne Gasentwickelung in Chlormetalle, die sich nicht lösen, auch Zinn und Blei werden ohne Gasentwickelung corrodirt, Aluminium löst sich dagegen rasch unter Brausen. Das electrische Leitungsvermögen der flüssigen Säure

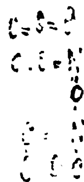
(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 541; Lond. R. Soc. Proc. XIV, 204; Chem. News XI, 266; Instit. 1866, 86; im Ausz. J. pr. Chem. XCVII, 186; Chem. Centr. 1865, 944; N. Arch. ph. nat. XXIV, 186. — (2) Jahresber. f. 1861, 109.

fand Gore schwach, aber stärker als das der Kohlensäure.

Stickstoff. Stickoxydul. Ein Gemenge von Stickoxydul und Wasserdampf, wie es sich durch Zersetzung des salpeters. Ammoniaks bildet, setzt sich nach J. Persoz (1) beim Leiten über rothglühenden Kalikalk wieder in Ammoniak und Salpetersäure um. — In einer späteren Mittheilung (2) giebt Persoz jedoch an, dafs kein Ammoniak aus der Kalikalkröhre austritt, wenn das Stickoxydul zur Beseitigung eines Ammoniakgehaltes vorläufig durch verdünnte Schwefelsäure gewaschen wurde, und was weniger verständlich ist, dafs auch keine Salpetersäure gebildet wird, wenn man das Gas vorher über krystallisirtes schwefels. Eisenoxydul leitet. — Die Veranlassung zu dieser Wiederholung des Versuchs hatte Pelouze durch die Mittheilung einer früher von Ihm gemachten und nicht veröffentlichten Beobachtung gegeben, nach welcher bei der Zersetzung des salpeters. Ammoniaks in der Wärme ein Theil des Salzes überdestillirt. Persoz hat diese Beobachtung bestätigt: 320 Grm. salpeters. Ammoniak gaben Ihm bei der Destillation eine stark saure Flüssigkeit, worin etwa 60 Grm. des Salzes enthalten waren.

Salpetrige Säure. Bei der Zersetzung von Ammoniak durch übermangans. Kali bildet sich, nach Wöhler (3), unter Entwickelung von etwas Stickgas viel salpetrige Säure. Filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit von dem gefällten Mangansuperoxydhydrat ab und verdunstet, so erhält man ein Gemenge von kohlens. und salpetrigs. Kali, aus dem Säuren reichlich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln.

(1) Compt. rend. LX, 443; Bull. soc. chim. [2] III, 179; J. pr. Chem. XCIV, 382; Zeitschr. Chem. 1865, 524; Chem. Centr. 1866, 46; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 273; Chem. News XI, 185. — (2) Compt. rend. LX, 936; Zeitschr. Chem. 1865, 524. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 256; Zeitschr. Chem. 1866, 28; Chem. Centr. 1866, 63.



Läfst man, nach A. Morren (1), den Funkenstrom eines Inductionsapparates durch ein trockenes Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff und schwefliger Säure übergehen, so bildet sich die Verbindung $2 SO_3, NO_3$ direct und schlägt sich als schneeige Krystallmasse an der Gefäfswandung nieder.

Salpetersäure.

Dietzenbacher (2) hat Mittheilung darüber gemacht, dafs die oxydirenden Eigenschaften des Salpetersäuremonohydrates durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure bedeutend erhöht werden. Eine Mischung von gleichen Volumen der beiden Säuren bringt rothen Phosphor, Holzkohle und Kienrufs bei gewöhnlicher Temperatur zur Entzündung, oxydirt Arsen in wenigen Augenblicken zu arseniger Säure und verwandelt Baumwolle eben so schnell in unlösliche Schiefsbaumwolle; unvollständig eingetauchte Baumwolle entzündet sich. Die leicht oxydirbaren Metalle (Zink, Eisen, Kupfer, Zinn) werden dagegen von der Mischung selbst bei tagelangem Contact nicht angegriffen und Eisen wird dadurch nicht passiv. — Ein Zusatz von wasserfreier Phosphorsäure zur Salpetersäure giebt theilweise ähnliche Erscheinungen.

Atmosphärische Luft. Ozongehalt derselben.

Mehrere Forscher haben die Ergebnisse langjähriger Beobachtung des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft auszugsweise mitgetheilt und die aus denselben hervorgehenden Regelmäfsigkeiten besprochen. Nach A. Houzeau (3) fiel in der vierjährigen Periode von 1861 bis 1864 zu Rouen die gröfste Zahl der Tage, an welchen ein Ozongehalt der Atmosphäre nachweisbar war, in die Monate Mai und Juni; im Sommer und Herbst nahm die Häufigkeit des Ozongehaltes ab und erreichte im Winter ihr Minimum, um im März wieder zu steigen. Der vierjährige Durchschnitt ergab für die Jahreszeit von Januar bis

(1) Ann. ch. phys. [4] IV, 300. — (2) Compt. rend. LX, 1022; Zeitschr. Chem. 1865, 588; J. pr. Chem. XCVII, 252; Chem. Centr. 1865, 788; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 229. — (3) Compt. rend. LX, 788; Bull. soc. chim. [2] IV, 88.

Atmosphärische Luft. Ozongehalt derselben.

März 22, von April bis Juni 56, von Juli bis September 37, von October bis December 19 Tage mit ozonhaltiger Atmosphäre. — A. Berigny (1) kam zu Versailles in der neunjährigen Periode von 1856 bis 1864 zu einem Gesammtergebnifs, welches mit dem von Houzeau erhaltenen viele Uebereinstimmung zeigt. Berigny beobachtete das absolute Maximum im Mai, das Minimum im November und Februar. Alle einzelnen Maxima fielen nach Ihm mit einem in der Nähe oder in ganz bestimmter Richtung auftretenden Sturm zusammen, die Minima wenigstens häufig mit entfernteren Stürmen. — Auch nach Th. Böckel's (2) eilfjährigen Beobachtungen zu Strafsburg ist die Luft im Frühling reicher an Ozon als während der anderen Jahreszeiten; es ist nach Ihm der Monat Mai der ozonreichste, October und November sind die ozonärmsten. In den ersten sechs Monaten des Jahres, sowie von October bis December ist der Ozongehalt der Luft geringer am Abend als am Morgen; das umgekehrte Verhältnifs findet statt in den Monaten Juli, August und September. Die Maxima des Ozongehaltes zeigen sich vorzugsweise in den fünf ersten und den zwei letzten Monaten, die Minima in den zwei ersten und den drei letzten Monaten des Jahres. Manche Jahre sind ausnahmsweise reich an Ozon. Böckel macht noch auf einige Beziehungen zwischen dem mittleren Barometerstand und dem mittleren Ozongehalt der einzelnen Monate aufmerksam; innerhalb gewisser Grenzen sollen diese beiden Gröfsen umgekehrt proportional sein.

Gehalt an Kohlensäure.

T. E. Thorpe (3) hat den Kohlensäuregehalt der Luft über dem Meere (im irischen Kanal bei 54° 21′ nördl. Breite und 4° 11′ westl. Länge von Greenwich) bestimmt und denselben abweichend von Lewy's Resultat für die

(1) Compt. rend. LX, 903; Instit. 1865, 157. — (2) Ann. ch. phys. [3] VI, 235. — (3) Chem. News XII, 297, 316; Bull. soc. chim. [2] V, 108; Zeitschr. Chem. 1866, 160.

Luft vom atlantischen Ocean (1) bei Tag und bei Nacht ganz gleich gefunden. Das Mittel von 26 nach Pettenkofer's Methode ausgeführten Bestimmungen (mit Luftproben, die im Monat August des Morgens 4 Uhr und Nachmittags 4 Uhr genommen waren) betrug 3,086 Vol. Kohlensäure für 10000 Vol. (Minimum 2,92; Maximum 3,32). Der Gehalt ist demnach etwas kleiner als der der Luft über dem festen Lande, welcher nach dem Mittel aller vorliegenden Beobachtungen 4,04 Vol. für 10000 Vol. beträgt. Atmosphärische Luft. Gehalt an Kohlensäure.

Bei Versuchen von A. Müller (2) nahm verdünnte titrirte Schwefelsäure, die an einem hochgelegenen freien Orte, gegen Regen geschützt, der Luft in flachen Gefäfsen ausgesetzt war, aus derselben in 4 Monaten nur 28 Milligr. Ammoniak für jeden Quadratfufs Oberfläche auf, entsprechend etwas über 4 Kilogrm. auf ein Hectare. Gehalt an Ammoniak.

Um den Gehalt der atmosphärischen Luft an accessorischen Bestandtheilen nachzuweisen, liefs H. Reinsch (3) von drei ausgespannten Leinwanddächern von je 18 Quadratfufs Oberfläche das eine mit verdünnter Salzsäure, das zweite mit verdünnter (1 procentiger) reiner Natronlauge, und das dritte, mit pulverigem Gyps übersiebte, mit reinem Wasser überrieseln, in der Weise, dafs anfänglich täglich 3 bis 4 Mafs Flüssigkeit von jedem Dach erhalten und dieselben immer wieder zurückgegossen wurden. Der Versuch wurde bei zeitweiligem Regenwetter „im Freien" im Monat August ausgeführt und 14 Tage von Morgens 6 bis Abends 8 Uhr fortgesetzt, der Regen und nächtliche Thau aber ebenfalls gesammelt; die Flüssigkeiten waren schliefslich auf je 2 Liter verdunstet. Das salzs. Rieselwasser ergab nach vorläufiger Concentration ein violett gefärbtes, nach Reinsch's Vermuthung anilinhaltiges Destillat, ein Gehalt an accessorischen Bestandtheilen.

(1) Jahresber. f. 1851, 289; f. 1852, 328. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 389; Chem. Centr. 1866, 255. — (3) N. Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 193; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 81.

Atmosphärische Luft. Gehalt an accessorischen Bestandtheilen.

Sublimat von Salmiak, flüchtige brenzliche Producte und einen schwarzen Rückstand, dessen gelbrothe Asche vorwiegend Natrium, Calcium, Eisen und Chlor, in geringerer Menge oder spurweise Kalium, Magnesium, Mangan, ein durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbares Metall, Kieselsäure und Schwefelsäure enthielt; Arsen wurde darin nicht aufgefunden. Das alkalische Rieselwasser enthielt Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoff, ferner Eisen und Mangan nebst viel organischer Substanz; Jod und Brom liefsen sich nicht nachweisen. Die Gypslösung enthielt schwefels. Ammoniak, der rückständige Gyps war theilweise in kohlens. Salz verwandelt. — Indem wir hinsichtlich der Schlüsse, welche Reinsch aus diesem an und für sich nicht auffallenden Ergebnisse (1) auf die Beschaffenheit der Atmosphäre im Allgemeinen zieht und der agrikulturchemischen Consequenzen, die Er daraus ableitet, auf Seine Mittheilung verweisen, heben wir hervor, dafs in derselben nicht angegeben ist, ob die Versuche auf dem freien Lande, oder in der Nähe einer staubigen Chaussee, oder von Fabrikschornsteinen ausgeführt wurden, und dafs Reinsch keine der aufgefundenen Substanzen ihrer Menge nach bestimmt hat. — Ueber den Gehalt der Luft an Salzen vgl. S. 75, 76.

Luft geschlossener Räume.

R. A. Smith (2) hat umfassende Untersuchungen über die Luft in Bergwerken (und anderen geschlossenen Räumen), den Gehalt derselben an Sauerstoff, Kohlensäure und staubförmigen Substanzen, die Ursachen ihrer Verschlechterung und ihren Einflufs auf die Gesundheit der Arbeiter veröffentlicht (3). Von der normalen Luft mit

(1) Vgl. bezüglich desselben Gegenstandes Jahresber. f. 1858, 107; f. 1860, 69, 170; f. 1861, 164. — (2) Report on the air of mines and confined places . . . . London 1864. Die hauptsächlichsten Resultate im Ausz. Chem. News X, 313; XI, 129, 140, 152, 178. — (3) Vgl. Smith's frühere analoge Untersuchungen Jahresber. f. 1858, 107; f. 1859, 116; ferner Pettenkofer's Beobachtungen Jahresber. f. 1858, 106; f. 1862, 562.

20,9 VolumpC. Sauerstoff ausgehend, betrachtet Smith solche mit 20,6 pC. Sauerstoffgehalt als unrein (decidedly impure), solche mit 20,5 pC. als sehr schlecht und bei längerem Einathmen gefährlich; Luft mit nur 17,2 pC. ist selbst für wenige Minuten schwierig zu ertragen. In 10,7 pC. der untersuchten 393 Proben von Luft aus Erz- und Kohlengruben war der Sauerstoffgehalt nahezu normal, 24,7 pC. waren unrein und 64,6 pC. sehr schlecht. Der geringste in Grubenluft gefundene Sauerstoffgehalt betrug 18,27 pC., der mittlere Kohlensäuregehalt 0,785 pC. In geschlossenen Grubenenden erreicht der Kohlensäuregehalt in Folge der Verbrennung des Leuchtmaterials und Sprengpulvers und der Athmung der Arbeiter zuweilen 2,1 pC. Die Menge der festen Substanzen, welche in Staubform, von dem Gestein und der Verbrennung des Pulvers stammend, von einem Arbeiter im Laufe eines Tages eingeathmet wird, beträgt ungefähr 90 Grains (5,83 Grm.). — In einem gut ventilirten Zimmer fand Smith bei Petroleumbeleuchtung 20,84 pC. Sauerstoff, und nach 6stündigem Brennen der Lampe 20,83 pC.; im Parterre eines Theaters Abends 11½ Uhr 20,74 pC., auf der Gallerie 20,36 pC. Bezüglich des Details Seiner Ergebnisse wie bezüglich Seiner Ansichten, welche mit denen von Pettenkofer im Wesentlichen übereinstimmen, und Seiner Vorschläge müssen wir auf die citirte Schrift verweisen.

Luft geschlossener Räume.

Decharme (1) beobachtete die Bildung von Ammoniak bei dem Contact von atmosphärischer Luft mit feuchter Ackererde. Als 200 Liter von ihrem Ammoniakgehalt befreiter Luft bei einer von 10° bis 52° steigenden Temperatur über 250 Grm. feuchter vegetabilischer Erde (diese war vorläufig geglüht und gewaschen oder bezüglich ihres Stickstoffgehaltes untersucht) geleitet wurden, betrug die Menge des gebildeten Ammoniaks 0,139 Grm.

Ammoniak.

(1) Aus Les mondes in Chem. News XI, 26; hieraus in Chem. Centr. 1865, 782.

Ammoniak.

K. Kraut (1) beschreibt nachstehenden Vorlesungsversuch. Man hängt die an einem langen Kork befestigte Spirale eines 0,5 MM. dicken Platindrahts in einen weithalsigen, etwa 450 CC. fassenden Kolben, der wässeriges Ammoniak von 20 pC. enthält. Erhitzt man nun die Spirale zum Glühen und leitet dann durch ein 10 MM. weites Glasrohr Sauerstoff in die Flüssigkeit, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen, während der Kolben sich mit weifsen Dämpfen von salpetrigs. Ammoniak, dann mit rothen Dämpfen erfüllt. Erwärmt man jetzt das Ammoniak, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoff mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale aufs Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wiederum und so fort, so dafs sich der Versuch beliebig oft wiederholen läfst. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonika erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung über das Ammoniak und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohres, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen läfst. — Der Kork, welcher die Spirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kolbens gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

Salpetrigs. Ammoniak.

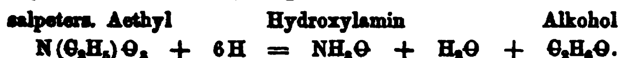
G. Osann (2) beobachtete, dafs atmosphärische Luft, die man zuerst über Phosphor und hierauf durch eine

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 69; Zeitschr. Chem. 1865, 687; Ann. ch. phys. [4] VI, 479; Bull. soc. chim. [2] V, 206; Phil. Mag. [4] XXX, 448; Chem. News XII, 231. — (2) J. pr. Chem. XCV, 55; Zeitschr. Chem. 1865, 541; Bull. soc. chim. [2] V, 45; Chem. News XIII, 109.

Lösung von pyrogalluss. Kali leitet, den Ozongeruch verliert, ohne dafs die weifsen Nebel verschwinden; ferner dafs diese entozonte Luft in einer Lösung von salpeters. Silberoxydammoniak einen schwarzen Niederschlag (von Ag_2O, wie Osann glaubt) erzeugt und dafs sie bei mehrtägigem Einleiten in reines Wasser diesem die Fähigkeit ertheilt, weingeistige Guajaclösung, welche durch Zusatz von Bleisuperoxyd gebläut ist, zu entfärben. Osann schliefst aus diesen Beobachtungen, dafs die weifsen, bei der Oxydation des Phosphors entstehenden Nebel salpetrigs. Ammoniak sind, wie Schönbein (1) fand, und nicht Antozon, wie Meifsner (2) annahm.

Hydroxylamin.

W. Lossen (3) hat eine neue, zwischen dem Ammoniak und dem Ammoniumoxydhydrat stehende Base, das *Hydroxylamin*, $NH_3\Theta$, entdeckt. Dasselbe bildet sich bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpeters. Aethyl nach der Gleichung:



salpeters. Aethyl — Hydroxylamin — Alkohol

$$N(\Theta_2H_5)\Theta_3 + 6H = NH_3\Theta + H_2\Theta + \Theta_2H_6\Theta.$$

Das salpeters. Aethyl läfst sich bei der Darstellung nicht durch Salpetersäure ersetzen. — Eine Mischung von 50 Th. salpeters. Aethyl, 120 Th. Zinn und 50 Th. wässeriger Salzsäure von dem spec. Gew. 1,12 erhitzt sich nach kurzer Zeit ohne erhebliche Entwickelung von Wasserstoff. Fällt man nach kurzem Erhitzen das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff, so liefert das verdampfte Filtrat zuerst viel Salmiak, sodann das in Wasser sehr leicht lösliche salzs. Hydroxylamin. Dieses Salz wird durch Lösen in absolutem Alkohol und Zusatz einer

(1) Jahresber. f. 1861, 157. — (2) Jahresber. f. 1863, 129. — (3) Berl. acad. Ber. 1865, 359; J. pr. Chem. XCVI, 462; Zeitschr. Chem. 1865, 551; Chem. Centr. 1865, 970; Ann. ch. phys. [4] VI, 506; Bull. soc. chim. [2] V, 229; Phil. Mag. [4] XXX, 450; Sill. Am. J. [2] XLI, 251; Chem. News XII, 136; XIII, 182.

Hydroxylamin. alkoholischen Lösung von Platinchlorid von noch beigemengtem Salmiak befreit. Aus der hinreichend concentrirten alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt das *salzs. Hydroxylamin*, $NH_3\Theta$, HCl, in langen spiefsigen, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen, oder aus Wasser in grofsen, unregelmäfsig sechsseitigen Tafeln; es schmilzt erst oberhalb 110° und zersetzt sich dann, unter heftiger Gasentwickelung, in Stickstoff, Salzsäure, Wasser und Salmiak. *Schwefels. Hydroxylamin*, 2 $NH_3\Theta$, $SH_2\Theta_4$, bleibt beim Verdampfen des salzs. Salzes mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure; es ist in Wasser leicht löslich, wird durch Alkohol in Nadeln gefällt und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in wohl ausgebildeten, meist sehr flächenreichen Krystallen. *Oxals. Hydroxylamin*, 2 $NH_3\Theta$, $\Theta_2H_2\Theta_4$, krystallisirt aus Wasser in glänzenden Prismen; das salpeters. Salz ist eine dicke Flüssigkeit, welche beim Erhitzen viel Stickoxyd entwickelt. Die leicht zersetzbare und mit Wasserdämpfen flüchtige freie Base läfst sich nur in gelöstem Zustande erhalten. Vermischt man die concentrirte Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich unter lebhaftem Aufbrausen Stickstoff und gleichzeitig bildet sich Ammoniak. In verdünnten Lösungen geht diese Zersetzung nur allmälig vor sich. Für sich können die durch genaue Ausfällung des schwefels. Salzes mit Baryt erhaltenen Lösungen der Base gekocht werden, ohne dafs lebhafte Zersetzung eintritt; beim Verdunsten derselben bleibt kein Rückstand und das mit Salzsäure gesättigte Destillat hinterläfst ein Gemenge von salzs. Hydroxylamin und Salmiak. Verdampft man eine mit Blausäure gesättigte Lösung von Hydroxylamin, so bleibt ein krystallinischer Körper, der weder cyanwasserstoffs. Hydroxylamin, noch der (damit isomere) Harnstoff ist. Reibt man trockenes salzs. Hydroxylamin mit Kupferoxyd zusammen, so entwickelt sich schon nach kurzer Zeit ein Stickoxyd enthaltendes Gas.

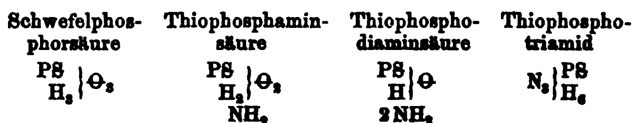
Amide des Phosphorsulfochlorides.

J. H. Gladstone und J. D. Holmes (1) haben die Verbindungen untersucht, welche bei der Einwirkung des gasförmigen und des wässerigen Ammoniaks auf Phosphorsulfochlorid entstehen. Das trockene Chlorid nimmt bei 0° wie bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur nicht über 4 Aeq. Ammoniak (etwa 40 pC. seines Gewichtes) auf und verwandelt sich damit in eine weifse zusammengebackene, in Wasser leicht zu einer sauren Flüssigkeit lösliche Masse. Die saure Lösung, die weder die Reactionen des Schwefelwasserstoffs noch die der Phosphorsäure zeigt, enthält neben Chlorammonium eine neue einbasische Säure, die *Thiophosphodiaminsäure*, deren z. Th. unlösliche Salze nach der Neutralisation durch Doppelzersetzung erhalten werden können. *Thiophosphodiamins. Zink*, $PN_2H_4ZnS\Theta$, ist ein weifser flockiger Niederschlag, in verdünnten Säuren und Ammoniak leicht löslich; das *Cadmiumsalz* zeigt ähnliche Eigenschaften; das *Kupfersalz*, $PN_2H_4CuS\Theta$, ist gelblich weifs, unlöslich in verdünnter Salzsäure und Ammoniak, löslich in Cyankalium und beim Trocknen sich bräunend. Alle diese Salze zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Ammoniak und Schwefelammonium. Das *Bleisalz* wird aus jener neutralisirten Lösung durch Chlorblei als weifser, in verdünnter Salpetersäure löslicher, beim Erhitzen mit Wasser sich schwärzender Niederschlag erhalten; das *Silbersalz* mit Chlorsilber gemengt als weifser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag, durch überschüssiges Silber sich schwärzend. Durch Zinnchlorür und Quecksilberchlorid werden weifse Niederschläge gefällt, von welchen sich der quecksilberhaltige schnell in die gelbe Verbindung Hg_2S, HgCl, aber unter keinen Umständen in schwarzes Schwefelquecksilber umsetzt; in der von diesem Nieder-

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 1; J. pr. Chem. XCIV, 321; Zeitschr. Chem. 1865, 185; Chem. Centr. 1865, 358; Bull. soc. chim. [2] IV, 188.

Amide des Phosphorsulfochlorides.

schlag abfiltrirten Lösung ist eine neue, noch nicht näher untersuchte Säure enthalten. Kobaltsalze geben einen bläulichweifsen, Nickelsalze einen grünlichweifsen Niederschlag, welche beide in verdünnten Säuren und in Ammoniak löslich sind. Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia, schwefels. Thonerde und Eisenchlorid bewirken keine Fällung. Versuche, die Säure selbst aus dem Silber- oder Kupfersalz zu isoliren, ergaben eine Flüssigkeit, die sich beim Verdampfen über concentrirter Schwefelsäure unter Abscheidung von Schwefel zersetzte. — Trägt man Phosphorsulfochlorid in concentrirte, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Ammoniakflüssigkeit ein, so löst es sich darin beim Schütteln langsam auf. Die entstehende saure Flüssigkeit enthält Chlorammonium und eine zweibasische Säure, die *Thiophosphaminsäure*, welche gleichfalls nicht isolirt wurde. Durch Doppelzersetzung lassen sich aus der neutralisirten Lösung eine Reihe von Metallsalzen erhalten, die denen der vorhergehenden Säure ähnlich sind und von welchen das *Bleisalz*, $PNH_2Pb_2S\Theta_2$, und das *Cadmiumsalz*, $PNH_2Cd_2S\Theta_2$, analysirt wurden. Quecksilberchlorid fällt gelbes Chlorosulfuret, das bei Ueberschufs der Aminsäure schwarz wird, was zur Charakterisirung der Säure dienen kann. *Thiophosphamins. Nickel, Kobalt und Eisen* sowie die Salze der Erden und alkalischen Erden sind in Wasser löslich. — Die beiden neuen Säuren lassen sich als Derivate der von Wurtz (1) beschriebenen Schwefelphosphorsäure betrachten.



Schwefelphosphorsäure	Thiophosphaminsäure	Thiophosphodiaminsäure	Thiophosphotriamid
$\left.\begin{matrix}PS\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}PS\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ NH_2	$\left.\begin{matrix}PS\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $2NH_2$	$N_3\left\{\begin{matrix}PS\\H_6\end{matrix}\right.$

Die Bildung der Thiophosphaminsäure interpretiren Gladstone und Holmes durch die Gleichung $PSCl_3 + NH_3$

(1) Jahresber. f. 18[47]/[48], 362.

$+ 2 H_2O = P(NH_2)H_2SO_2 + 3 HCl$; die der Thiophosphodiaminsäure durch die andere $= PSCl_3 + 2 NH_3 + H_2O = 3 HCl + P(NH_2)_2HSO$. Sie vermuthen, dafs bei der Einwirkung des Ammoniakgases auf das Sulfochlorid zuerst die (nicht isolirte) Verbindung $P(NH_2)_2SCl$ entsteht, welche sich mit Wasser zu Salzsäure und Thiophosphodiaminsäure umsetzt; bei Anwendung von concentrirtem wässerigem Ammoniak scheint sich ein Gemenge der beiden Säuren zu bilden.

W. Thomson (1) hat Untersuchungen über die Zähigkeit und Elasticität einiger Metalle veröffentlicht. Metalle. Allgemeines.

F. Stolba (2) machte weitere Mittheilung über die Darstellung krystallisirter Metalle (3). *Wismuth* erhielt Er nicht nur in Rhomboëdern, sondern auch in dreiseitigen Tafeln, welche Zwillingskrystalle zu sein schienen; *Zinn* in quadratischen Tafeln und *Zink* in hexagonalen Pyramiden mit untergeordneten Prismenflächen. Frisch gegossene Wismuthplatten fand Er sehr biegsam.

N. Beketoff (4) hat weitere Beobachtungen über Reductionen durch Metalle mitgetheilt. Während Chlorbaryum bei Gegenwart von Baryt leicht durch Aluminium in hoher Temperatur zersetzt wird (5), findet diefs bei Calciumoxychlorid nicht statt. Aus Kalihydrat wird beim Erhitzen mit Aluminium Kalium abgeschieden, das Aluminium aus künstlichem Kryolith durch Magnesium.

Graeger (6) empfiehlt, zur Darstellung chlorfreier Kali- oder Natronlauge die Lösung des kohlens. Alkalis zuerst durch Erwärmen mit kohlens. Silberoxyd vom Chlor Kalium. Kali.

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 63. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 178. — (3) Jahresber. f. 1862, 178. Schwer schmelzbare Metalle, wie Zinn und Antimon, giefst Stolba zum Krystallisirenlassen in eine ausgeglühte und wieder etwas abgekühlte Thonschale. — (4) In der S. 12 angeführten Schrift. — (5) Jahresber. f. 1859, 131, 196. — (6) J. pr. Chem. XCVI, 168; Zeitschr. Chem. 1866, 59; Chem. Centr. 1866, 79; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 83.

zu befreien und sie dann durch gebrannten Marmor ätzend zu machen. Das Filtriren der Lauge geschieht (ohne Anwendung von Papier) zweckmäfsig durch auf einem Trichter befindlichen gepulverten Marmor, der durch Waschen mit Wasser von dem feinsten Pulver zuvor befreit ist.

Jodkalium. Zur Darstellung von Jodkalium empfiehlt Fuchs (1), eine innige Mischung von 100 Th. Jod mit 240 Th. Wasser, 75 Th. kohlens. Kali und 30 Th. Eisenfeile in einer Porcellanschale gelinde zu erwärmen, bis die Kohlensäureentwickelung beendigt ist, die Masse zur Trockne zu verdampfen, zur völligen Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd einige Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen und zuletzt in einem eisernen Gefäfse zum schwachen Rothglühen zu erhitzen. Die durch Auslaugen erhaltene Lösung wird mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt und zur Krystallisation verdunstet. Gründe für die unverhältnifsmäfsig grofse Menge des kohlens. Kali's sind nicht angegeben.

Payen (2) hat alles Jodkalium des Handels mit kohlens. Kali (2 bis 5 pC.) und freiem Jod verunreinigt gefunden, von welchen es durch Sättigen mit Jodwasserstoff, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Erhitzen und Filtriren zu befreien ist. Nach Payen's Beobachtung bleibt eine Lösung von reinem Jodkalium in verschlossenen Gefäfsen im Lichte unverändert, während eine solche, die freies Jod enthält, sich gelblich färbt, bei Gegenwart von kohlens. Kali aber erst nach Einleiten von Kohlensäure oder nach längerer Einwirkung von Luft. Payen betrachtet die Ausscheidung von Jod, welche Essigsäure in unreinem Jodkalium veranlafst, als Beweis für die Gegenwart von freiem Jod, wiewohl die von Ihm untersuchten Proben für

(1) Dingl. pol. J. CLXX, 261; Chem. Centr. 1865, 959. — (2) Compt. rend. LXI, 466, 512; Ann. ch. phys. [4] VI, 221; J. pharm. [4] II, 367; Zeitschr. Chem. 1865, 736; Chem. Centr. 1865, 1014.

sich den Stärkekleister nicht färbten. Er giebt ferner an, dafs dieses überschüssige Jod bei dem Verdampfen einer Lösung in die erste Krystallisation übergehe, und bespricht in einer folgenden weitläufigen Mittheilung (1), dafs wässerige, mit wenig Essigsäure, Oxalsäure oder Salpetersäure versetzte Jodkaliumlösung sich bei Luftzutritt gelblich färbt (und zwar schneller bei gelindem Erwärmen, als bei gewöhnlicher Temperatur), bei Luftabschlufs aber unverändert bleibt. Er findet diese merkwürdige Thatsache bis jetzt in den Annalen der Wissenschaft nicht verzeichnet (2).

Verhalten der schmelzenden Alkalihydrate zu Metalloxyden.

St. Meunier (3) hat über das Verhalten der schmelzenden Alkalihydrate zu Metalloxyden einige vorläufige Mittheilungen gemacht. Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia lösen sich in geschmolzenem Kalihydrat leicht (in 100 Th. des letzteren etwa 50 Th. Kalk oder Magnesia und 30 Th. Strontian oder Baryt), etwas weniger in Natronhydrat; doch gelang es nicht, bestimmte Verbindungen aus der Schmelze zu isoliren. An der Luft nehmen die geschmolzenen Mischungen Sauerstoff aus derselben auf und erhalten dadurch die Eigenschaft, in Berührung mit Silber, Platin, Kupfer, Eisen, Antimon, Zinn und Blei diese Metalle theilweise aufzulösen (mit Blei entstehen Bleioxydverbindungen und bleis. Salze der alkalischen Erden). Die silberoxydhaltigen geschmolzenen Massen geben beim Erstarren eine reichliche Sauerstoffentwickelung, die nach Meunier's Vermuthung von der Einwirkung des Silberoxydes auf das gebildete alkalische Superoxyd herrührt; bei Abwesenheit der alkalischen Erden tritt dieselbe jedoch nicht ein. Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd und Quecksilberoxyd lösen sich in schmelzenden

(1) Compt. rend. LXII, 254; Instit. 1866, 59. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 265. — (3) Compt. rend. LX, 557; Instit. 1865, 90; Zeitschr. Chem. 1865, 394; Chem. Centr. 1865, 365; Chem. News XI, 242.

Alkalien unter Bildung krystallinischer Verbindungen, von welchen Meunier nur die des Quecksilberoxydes näher untersucht hat (vgl. bei Quecksilber).

Kohlens. Kali.

G. Städeler (1) erhielt bei der Darstellung von Uroxansäure durch Einwirkung von Kalilauge auf Harnsäure aus der Mutterlauge Krystalle von wasserhaltigem kohlens. Kali, $2KO, C_2O_4 + 3HO$ (16,3 pC. Wasser). Dieselben bilden langgestreckte, nach Kenngott's vorläufiger Bestimmung monoklinometrische Prismen von der Combination $\infty P . (\infty P \infty) . \pm P . + P\infty . + \dot{m} P\infty$, die zuweilen nach $+P$ zu Contactzwillingen verwachsen sind. Neigung von $\infty P : \infty P = 97^0$; $+P : +P = 108^0 15'$; $-P : -P = 126^0 30'$. Das von Berzelius beschriebene Salz, $KO, CO_2 + 2HO$, liefs sich durch Erkalten einer bis zum Salzhäutchen verdampften Lösung von reinem kohlens. Kali nicht darstellen; bei Gegenwart von etwas Kalilauge schied sich dagegen stets das Salz mit dem oben angegebenen Wassergehalt (16,3 pC.) ab.

Trithions. Kali.

Eine gemischte Lösung von unterschwefligs. und zweifach-schwefligs. Kali liefert nach Rathke (2) durch Verdunsten sehr reine Krystalle von trithions. Salz (3). Derselbe hat hierbei die Beobachtung gemacht, dafs die Lösung, welche die Krystalle liefert, durch Quecksilbercyanid in der Siedehitze nicht oder nur unbedeutend gefällt wird, wie diefs mit einer selbst sehr verdünnten Lösung der Krystalle sogleich geschieht, und dafs die ursprüngliche nicht zu concentrirte Lösung auch beim Kochen keinen Schwefel abscheidet, was bei der Lösung der Krystalle ebenfalls sogleich stattfindet. Er folgert aus diesem Verhalten, welches Er auch für die von Langlois angegebene

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 371; J. pr. Chem. XCVI, 256; Zeitschr. Chem. 1865, 527; Chem. Centr. 1865, 782; Bull. soc. chim. [2] IV, 351. — (2) In der S. 144 angeführten Abhandlung. — (3) Diefs ist im Wesentlichen die Methode von Plessy, vgl. L. Gmelin's Handb. 5. Aufl., II, 35.

Bildungsweise constatirte, dafs das trithions. Salz in der ursprünglichen Lösung noch nicht enthalten ist, sondern sich im Augenblicke der Krystallisation erst bildet. Für die Einwirkung der schwefligen Säure auf das dithionigs. Salz giebt Rathke die Gleichung :



$$4(KO, S_2O_2) + 3 SO_2 = 2(KO, S_3O_5) + 2(KO, S_2O_2) + S.$$

N. Bunge (1) hat die Einwirkung des Natriumamalgams auf einige Metallsalze untersucht. Quecksilberchlorid, Goldchlorid und die Haloïdverbindungen des Silbers lassen sich durch dasselbe leicht reduciren, wenn man es in einem flachen Stücke auf die in einer Probirröhre mit etwas Wasser übergossene pulverige Substanz legt. Eisenchlorid wird in salzs. Lösung sogleich theilweise zu Chlorür, theilweise zu Metall, bei genügender Menge des Amalgams vollständig zu Metall reducirt, das als Eisenamalgam zurückbleibt. In sehr verdünnter Salzsäure suspendirtes Chromchlorid liefert in derselben Weise flüssiges, leicht zersetzbares (nicht näher beschriebenes) Chromamalgam; die Flüssigkeit färbt sich vor der vollständigen Reduction grün. Bunge empfiehlt das Natriumamalgam besonders zur Zerlegung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. Er führt noch an, dafs dasselbe auf eine ätherische Lösung von Eisenchlorid nur langsam und auf Chlorsilber unter Steinöl nicht einwirkt. Natrium.

In dem käuflichen Aetznatron von Schöningen und anderen Handelsquellen hat A. Baumgarten (2) einen 0,12 bis 0,205 pC. betragenden Gehalt an Vanadinsäure (3) aufgefunden, welcher nach Seiner Vermuthung entweder aus den eisernen Siedekesseln, oder aus dem zur Sodabereitung benutzten Kalkstein stammt (im ersteren Fall würden diese Kessel für jeden Centner Natron 60 bis 100 Grm. Vanadinsäure abgeben). Vgl. bei Vanadinsäure. Natron.

(1) Chem. Centr. 1865, 257; Zeitschr. Chem. 1865, 585. — (2) Aus Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1865, im Ausz. in Zeitschr. Chem. 1865, 605. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 185.

Chlornatrium.

Nach J. Reichmann (1) soll bei der Destillation kochsalzhaltiger Steinkohlen alles Chlornatrium in den Coaks zurückbleiben. G. J. Mulder (2) hat zur Prüfung dieser Angabe Gemenge von Chlornatrium mit Steinkohle in bedeckten Tiegeln einer sechsstündigen schwachen Glühhitze ausgesetzt und gefunden, dafs das Chlornatrium in dieser Mischung seine bekannte Flüchtigkeit nicht verloren hat, aber zu einem nicht unerheblichen Antheil zersetzt wird. Von 100 Th. Chlornatrium blieben in einem Versuche 42 Th. unzersetztes Salz und 9 Th. Natron zurück.

Kohlens. Natronkali.

Fr. Stolba (3) erhielt das zuerst von Marignac (4) und dann auch von Fehling (5) beschriebene kohlens. Natronkali, $NaO, CO_2 + KO, CO_2 + 12 HO$, bei der Reinigung von Melassen-Potasche. Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes ist bei 14° = 1,6088 bis 1,6334; das des entwässerten (geschmolzenen) = 2,5289 bis 2,5633. 1 Th. des krystallisirten Salzes erfordert bei 12°,5 0,75 Th., bei 15° 0,54 Th. Wasser zur Lösung und die bei 15° gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1,36571. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz zersetzt; man erhält Krystalle, welche mehr kohlens. Natron und mehr Wasser enthalten und eine an kohlens. Kali reiche Mutterlauge. Das Umkrystallisiren gelingt jedoch aus einer Lösung von kohlens. Kali. Das ziemlich hygroscopische, geschmolzene Salz zeigt nach dem Erstarren auf den Bruchflächen eine schön faserige, bei langsamerem Erkalten auch körnige Textur.

Verbindung von Jodnatrium und jods. Natron.

Rammelsberg (6) hat die von Marignac (7) für das Doppelsalz von Jodnatrium und jods. Natron gefundene

(1) Aus Schilling's Journal für Gasbeleuchtung 1864, 9 in Wagner's techn. Jahresber. f. 1863, 701. — (2) Scheik. Verhand. en Onderzoek., vierde Deel, eerste stuk, Onderzoek. 18; Zeitschr. Chem. 1866, 192. — (3) J. pr. Chem. XCIV, 406; Zeitschr. Chem. 1865, 582; Chem. Centr. 1865, 744; Bull. soc. chim. [2] IV, 192. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 138. — (5) Jahresber. f. 1864, 182. — (6) Pogg. Ann. CXXV, 147; Zeitschr. Chem. 1865, 478; Chem. Centr. 1865, 798; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 74. — (7) Jahresber. f. 1857, 124.

Zusammensetzung $3NaJ + 2(NaO, JO_5) + 40HO$ bestätigt und einige Winkelmessungen der Krystalle mitgetheilt. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das von Mitscherlich (1) beschriebene Salz ein anderes gewesen ist.

A. Müller (2) erinnert daran, dafs Er (3) für das gewöhnliche krystallisirte phosphors. Natron dieselbe Löslichkeit, wie Poggiale (1 Th. Salz in 4,8 Th. bei 16°) gefunden habe, während Ferrein (4) angiebt, es löse sich 1 Th. Salz in 11,73 Th. Wasser bei 13°. Phosphors. Natron.

R. Warington (5) bereitet das zur Darstellung von weingeisthaltigem salpetrigs. Aethyl dienende salpetrigs. Natron durch Eintragen einer Mischung von 7 Th. salpeters. Natron und 1 Th. Stärkmehl in ein erhitztes eisernes Gefäfs. Es werden dadurch die bei Anwendung von Kohle als Reductionsmittel leicht eintretenden heftigen Verpuffungen vermieden. Salpetrigs. Natron.

C. v. Hauer (6) hat erörtert, dafs das von Schrötter angegebene Verfahren (7) zur Gewinnung des Lithions aus Lepidolith demjenigen, welches Er selbst früher beschrieb (8), in Bezug auf Einfachheit und Oeconomie nachsteht. Lithium. Lithion.

In der Absicht, für die Beurtheilung, ob die Verbindungen des Lithions mit denen des Kali's oder Natrons isomorph sind, Anhaltspunkte zu gewinnen, hat Rammelsberg eine Untersuchung der Lithionsalze bezüglich ihrer Krystallform und eine Revision ihrer Zusammensetzung begonnen. Nach Seiner ersten vorläufigen Notiz (9) krystallisirt *schwefels. Lithion* als $LiO, SO_3 + HO$ Lithionsalze.

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.) II, 105 f. — (2) J. pr. Chem. XCV, 52. — (3) In der im Jahresber. f. 1859, 71 citirten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1858, 117. — (5) Pharm. J. Trans. [2] VII, 7; Chem. Centr. 1865, 1136. — (6) J. pr. Chem. XCV, 148; Bull. soc. chim. [2] IV, 352. — (7) Jahresber. f. 1864, 186. — (8) Jahresber. f. 1856, 326. — (9) Berl. Acad. Ber. 1865, 639; J. pr. Chem. XCVII, 178; Chem. Centr. 1866, 288.

Lithionsalze. in monoklinometrischen Prismen mit dem Axenverhältnifs der Grundpyramide a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,8278 : 1 : 1,2021 und dem schiefen Axenwinkel = 70°29′; *chroms. Lithion*, LiO, CrO_3 + 2 HO, in rothbraunen rhombischen Krystallen mit dem Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,6619 : 1 : 0,4663; *doppelt-chroms. Lithion*, gleichfalls zwei Aeq. Krystallwasser enthaltend, in braunschwarzen und zerfliefslichen, nicht mefsbaren Krystallen. *Unterschwefels. Lithion*, LiO, S_2O_5 + 2 HO, ist mit dem Natronsalz isomorph. Durch Verdampfen einer Auflösung von schwefels. Natron und schwefels. Lithion werden isomorphe Mischungen von der Formel $\left.\begin{matrix}LiO\\NaO\end{matrix}\right\} SO_3 + 3HO$ erhalten, deren Krystallform (Combination eines Rhomboëders von 102°28′ Endkantenwinkel mit der Endfläche und dem zweiten sechsseitigen Prisma) mit jener der einfachen Salze nicht vergleichbar ist, weil auch ihr Wassergehalt abweicht. Die Krystalle des ersten Anschusses enthielten auf 1 Atom Lithion 3 Atome Natron, die des zweiten bei gleicher Krystallform 1 Atom Lithion gegen 2 Atome Natron.

Rubidium und Cäsium. Das bisher nur vorausgesetzte Vorkommen von Rubidium und Cäsium in plutonischen Silicatgesteinen ist von H. Laspeyres (1) in dem körnigen Melaphyr von Norheim bei Kreuznach nachgewiesen worden. Es enthält dieses Gestein neben 0,776 pC. Kali etwa 0,000380 pC. Cäsium- und 0,000298 pC. Rubidiumoxyd, wie Laspeyres nach der Intensität der Spectralreaction schlofs, welche die ausgekochten Platindoppelsalze gaben. Da die verschiedenen Parthieen eines und desselben Handstücks diese beiden Metalle in sehr wechselnder Menge enthalten, so vermuthet Laspeyres, dafs dieselben ganz oder theil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 349; J. pr. Chem. XCVI, 318; Zeitschr. Chem. 1865, 583; Chem. Centr. 1865, 701; J. pharm. [4] II, 406; Phil. Mag. [4] XXX, 254.

weise Bestandtheile eines polluxartigen, in der Masse des Gesteins ungleichförmig vertheilten Minerals sind. — In dem Basalt von Annerod bei Giefsen hat Th. Engelbach (1) Rubidium, nicht aber Cäsium aufgefunden. Rubidium und Cäsium.

W. Heintz (2) fällt zur Darstellung von reinen Cäsium- und Rubidiumverbindungen die nach Böttger's (3) Angabe von den meisten anderen Salzen befreite Nauheimer Mutterlauge nach der Verdünnung mit 2 Th. Wasser siedend heifs mit einer ebenfalls verdünnten und heifsen Lösung von Platinchlorid. Der beim Erkalten sich nach und nach bildende Niederschlag enthält alles Cäsium und Rubidium. Derselbe wird durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrom reducirt, die Chlormetalle mit heifsem Wasser ausgezogen, und die sehr verdünnte heifse Lösung nochmals mit stark verdünntem heifsem Platinchlorid partiell ausgefällt. Durch öftere Wiederholung dieser partiellen Fällung gelingt es, Rubidium und Cäsium von Kalium und selbst Cäsium von Rubidium zu trennen. Zweckmäfsiger ist es indessen, das Chlorcäsium und Chlorrubidium, ähnlich wie es Bunsen angiebt, in zweifach-weins. Salze zu verwandeln, die (auf 8 Th. Cäsiumsalz etwa 1 Th. Rubidiumsalz enthaltende) Mutterlauge von dem zuerst anschiefsenden sauren weins. Rubidium zur Trockne zu verdampfen und den Glührückstand von $^{5}/_{12}$ der Salzmasse mit dem übrigen, nicht geglühten Theil zu mischen. Den Verdampfungsrückstand dieses Salzgemenges (oder den in kaltem Wasser löslicheren Theil desselben) läfst man dann auf einem Filter bei niedriger Temperatur zerfliefsen, wo fast rubidiumfreies Cäsiumsalz abtropft.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 128; J. pr. Chem. XCVI, 318; Zeitschr. Chem. 1865, 534; Chem. Centr. 1865, 701; Ann. ch. phys. [4] VI, 482; Bull. soc. chim. [2] IV, 117; J. pharm. [4] II, 406; Phil. Mag. [4] XXX, 254. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 129; Zeitschr. Chem. 1865, 298; Ann. ch. phys. [4] V, 491; Bull. soc. chim. [2] IV, 354. — (3) Jahresber. f. 1864, 188.

Baryum. Kieselfluorbaryum.

F. Stolba (1) hat Beiträge zur Kenntnifs des Kieselfluorbaryums geliefert. Aus Chlorbaryumlösung durch Kieselfluorwasserstoff (dessen etwaiger Gehalt an Kieselsäure und Schwefelsäure vorläufig durch Zusatz von wenig Chlorbaryum abzuscheiden ist) gefällt bildet dasselbe mikroscopische, elliptische, gekreuzte oder zu strahligen oder kugeligen Aggregaten verwachsene Krystalle; bei langsamer Abscheidung aus sehr verdünnten Lösungen oder bei dem Erkalten verdünnter kochender Lösungen wird es in dünnen Nadeln erhalten; gröfsere Krystalle darzustellen gelang nicht. Das spec. Gew. ist bei 21° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen = 4,2794. 1 Th. Kieselfluorbaryum erfordert zur Lösung 3731 Th. Wasser von 17,5, 3313 Th. von 21°, und 1175 Th. in der Siedehitze. Die Lösungen schmecken und reagiren sauer und greifen beim Verdampfen Glasgefäfse ein wenig an. In Säuren und Salzen ist es leichter löslich. Es erfordert 1 Th. Kieselfluorbaryum

bei 22°	448	Th.	verdünnter (4,5 pC. HCl enth.) Salzsäure
	272	„	„ (8 pC. NO_5 „) Salpetersäure
	861	„	einer 15 procentigen Salmiaklösung
	306	„	einer bei 22° gesättigten Salmiaklösung
bei 20°	1140	„	einer 5 procentigen Chlornatriumlösung
„	2185	„	einer 10 procentigen „
in der Siedehitze	849	„	einer 10 procentigen „
„	568	„	einer gesättigten „

Aus den kochend gesättigten Lösungen in Chlornatrium scheiden sich beim Erkalten hexagonale Krystalle von Kieselfluornatrium ab. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Salz in der Kälte langsam, aber vollständig zerlegt, welches Verhalten sich zur Darstellung der (bis auf Spuren von Kieselfluorbaryum) reinen Kieselfluorwasserstoffsäure benutzen läfst. — Versetzt man die zum Sieden

(1) J. pr. Chem. XCVI, 22; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 676; Chem. Centr. 1866, 36.

erhitzte und durch Lackmus gefärbte Lösung des Kieselfluorbaryums allmälig mit verdünnter Natronlauge, so läfst sich an dem Verschwinden der sauren Reaction der Punkt mit Sicherheit erkennen, bei welchem die der Gleichung: $3 BaFl, 2 SiFl_3 + 6 NaO = 3 BaFl + 6 NaFl + 2 SiO_3$ entsprechende Zersetzung vollständig ist. Stolba empfiehlt, dieses Verhalten zur Bestimmung des Kieselfluorbaryums und folglich des Baryts zu verwerthen, wozu der Niederschlag in etwa dem 400fachen Gewicht einer siedenden 5procentigen Chlornatriumlösung zu lösen ist. — Durch wiederholtes Glühen mit Salmiak geht das Kieselfluorbaryum allmälig (nicht ganz vollständig) in Chlorbaryum über.

Kocht man eine Lösung von kohlens. Kalk in kohlensäurehaltigem Wasser selbst sehr lange Zeit, so bleibt nach Versuchen von Cruse, welche C. Weltzien (1) mittheilt, stets eine kleine Menge von kohlens. Kalk (0,036 Grm. im Liter) gelöst. A. W. Hofmann (2) bestimmte die Löslichkeit zu 0,034 Grm. im Liter. Die Lösung giebt mit Kalkwasser keine Trübung, zum Beweis, dafs sie nur neutralen kohlens. Kalk enthält. Calcium. Kohlens. Kalk.

Wasserhaltiger kohlens. Kalk, $CaO, CO_2 + 6 HO$, bildet sich nach J. Pelouze (3) beim Einleiten von Kohlensäure in Kalkwasser oder in eine Lösung von Zuckerkalk, welche auf 0 bis + 2° abgekühlt sind, oder beim Fällen einer Lösung von Chlorcalcium mit kohlens. Natron bei derselben Temperatur. Der Anfangs flockige Niederschlag verwandelt sich bald in ein krystallinisches Pulver, welches nach dem Waschen mit Eiswasser und Trocknen bei 0° den obigen Wassergehalt (52 pC.) zeigt. Bei 30° ver- Wasserhaltiger kohlens. Kalk.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 165; Zeitschr. Chem. 1866, 29; Chem. Centr. 1865, 1120. — (2) In der im Jahresber. f. 1851, 656 citirten Abhandlung. — (3) Compt. rend. LX, 429; Instit. 1865, 138; Bull. soc. chim. [2] III, 183; J. pharm. [2] I, 278; Zeitschr. Chem. 1865, 522.

wandelt sich der wasserhaltige kohlens. Kalk rasch in ein halbflüssiges Gemenge von kohlens. Kalk und Wasser; bei 20° geht diese Umwandlung etwas langsamer vor sich und bei noch niedrigerer Temperatur verwittert das Salz nach und nach. Der oberhalb 30° ausgeschiedene kohlens. Kalk ist stets wasserfrei; zwischen 0 und 30°, z. B. bei 10 bis 20°, bilden sich Niederschläge, deren Wassergehalt (10 bis 27 pC.) nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Dauer des Versuchs ein verschiedener ist.

Magnesium. Thomas Woods (1) hat das calorische Aequivalent des Magnesiums zu bestimmen gesucht. Magnesium wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit beobachtet, das Resultat berichtigt durch Berüchsichtigung der bei der Zersetzung des Wassers verbrauchten und der bei Verbindung der Magnesia mit der Schwefelsäure entwickelten Wärme. Während 4 Grm. (1 Aeq.) Zink durch seine Oxydation 1000 Grm. Wasser um 5°,35 C. erwärmt, vermag die bei der Verbrennung von $1\frac{1}{2}$ Grm. oder 1 Aeq. Magnesium entwickelte Wärme 1000 Grm. Wasser um 10°,67 zu erwärmen, hingegen wird durch die Verbrennung von 1 Aeq. Kalium oder Natrium, welche bisher als die besten Wärmeentwickeler betrachtet wurden, nur eine Erwärmung um 9°,72 zu Stande gebracht. Auch bei der Verbindung mit Chlor entwickelt 1 Aeq. Magnesium mehr Wärme, als irgend ein anderer Stoff, nämlich so viel, um 1000 Grm. Wasser um 14°,0 zu erwärmen, während die Temperaturerhöhung dieser Wassermenge durch die bei der Verbindung mit Chlor entwickelte Wärme für 1 Aeq. Zink 6°,42, für 1 Aeq. Kalium 12°,78 beträgt.

Nach Troost (2) entwickelt ein Magnesiumdraht von

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 49; N. Arch. ph. nat. XXIV, 184; J. pr. Chem. XCVII, 187; Zeitschr. Chem. 1865, 700; Chem. Centr. 1865, 1022. — (2) Aus Cosmos 1865, I, 583 in Pogg. Ann. CXXV, 644. — Carlevaris findet (Compt. rend. LX, 1252; Instit. 1865, 202; Chem.

97 MM. Länge und 0,33 MM. Dicke bei seiner Verbrennung in Luft so viel Licht als 64 Kerzen (?), bei der Verbrennung in Sauerstoff so viel als 110. Magnesiumzinklegirung soll nach Leroux ein eben so intensives Licht geben.

Th. P. Blunt (1) hat das Phosphormagnesium, Mg_3P, dargestellt. Man erhält dasselbe durch Ueberleiten von Phosphordampf über Magnesiumfeile, welche in einer Atmosphäre von Kohlensäure zum Glühen erhitzt ist. Die Verbindung erfolgt unter lebhaftem Erglühen und das Product besteht fast ganz aus Phosphormagnesium, wenn die Luft der Röhre vollständig durch Kohlensäure ersetzt war und das Erhitzen im Phosphordampf nach dem Erglühen noch eine kurze Zeit fortgesetzt wurde. Das Product bildet eine cohärente schwarze Masse, welche sich leicht in ein flockiges, dem Kienrufs ähnliches Pulver zertheilt. Es läfst sich längere Zeit ohne Zersetzung in verdünnter Salzsäure aufbewahren, wird kaum von Schwefelsäure angegriffen, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist und löst sich nur sehr schwierig in heifsem Königswasser. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt es nach und nach. Ein inniges Gemenge des Phosphormagnesiums mit metallischem Magnesium (wie es auch bei zu kurzem Erhitzen des letzteren im Phosphordampf erhalten wird) zersetzt sich dagegen in Berührung mit verdünnter Salzsäure unter reichlicher Entwickelung von nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Phosphor-Magnesium.

Die bei der Einwirkung von Magnesium auf Kieselfluornatrium erhaltene Schlacke (vgl. bei Silicium) hinterläfst, wie Geuther (2) gefunden hat, beim Auskochen Fluormagnesium und Fluornatrium.

Centr. 1865, 1054), dafs sich das intensive Licht des brennenden Magnesiums auch durch Erhitzen von kohlens. Magnesia oder Chlormagnesium im Leuchtgasgebläse erzeugen läfst. — (1) Chem. Soc. J. [2] III, 106; Ann. ch. phys. [4] V, 487; Bull. soc. chim. [2] IV, 256; Zeitschr. Chem. 1865, 584; J. pr. Chem. XCVI, 209; Chem. Centr. 1866, 912. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 208.

mit Wasser ein in Würfeln (kochsalzähnlichen Formen) krystallisirtes, mit freiem Silicium verunreinigtes Doppelsalz, dessen Zusammensetzung (nach der Behandlung mit einer Mischung von Flufssäure und Salpetersäure) der Formel NaFl, 2MgFl entspricht. Dasselbe wird auch bei dem Zusammenschmelzen von Chlormagnesium mit überschüssigem Fluornatrium und Chlornatrium erhalten, ferner amorph auf dem von Tissier (1) angegebenen Wege.

Magnesia. Nach R. Warington jr. (2) besitzen die Salze der fixen Alkalien die Fähigkeit, Magnesia aufzulösen, in ähnlicher Weise und aus demselben Grunde, nur in viel geringerem Grade, wie die Ammoniaksalze; die Lösungen haben eine deutlich alkalische Reaction. Die Fällung der Magnesia durch nicht sehr überschüssige fixe kaustische Alkalien ist daher um so unvollständiger, je mehr Alkalisalze die Lösung enthält; bei grofsem Ueberschufs des Fällungsmittels bleiben dagegen nur Spuren von Magnesia gelöst. Warington macht ferner darauf aufmerksam, dafs die klare Lösung, welche man erhält, wenn ein Magnesiumsalz mit Ammoniak und der genau erforderlichen Menge von Ammoniaksalz versetzt wird, beim Verdünnen mit Wasser Magnesia abscheidet, während Zusatz von concentrirtem Ammoniak innerhalb gewisser Grenzen keine Fällung veranlafst. Er erklärt hieraus die Trübung, welche man beobachtet, wenn das klare schwach ammoniakalische Waschwasser der phosphors. Ammoniakmagnesia mit dem reichlich Magnesia enthaltenden Filtrat zusammenfliefst.

Magnesiahydrat. H. Sainte-Claire Deville (3) hat die Beobachtung gemacht, dafs (durch Glühen aus käuflichem Chormagnesium dargestellte) Magnesia sich bei längerem Liegen

(1) Jahresber. f. 1863, 158. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 27; J. pr. Chem. XCIV, 501; Zeitschr. Chem. 1865, 446; Zeitschr. anal. Chem. IV, 99; Chem. Centr. 1865, 887. — (3) Compt. rend. LXI, 975; Instit. 1865, 385; J. pharm. [4] III, 114; Zeitschr. Chem. 1866, 93; Chem. Centr. 1866, 150; Dingl. pol. J. CLXXIX, 309.

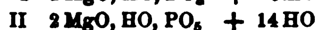
unter Wasser in eine feste Masse von der Dichte und Zähigkeit des Marmors, aber gröfserer Härte und Translucidität verwandelt. Ein so dargestelltes Präparat hatte sich nach 6jährigem Aussetzen an die Luft nicht verändert und ergab die Zusammensetzung: MgO 57,1; HO 27,7; CO_2 8,3; Al_2O_3 und Fe_2O_3 1,3; Sand 5,6 pC. Reiner erhielt Deville die das Erhärten bedingende Verbindung durch schwaches Glühen von salpeters. Magnesia, mehrwöchentliches Liegenlassen des zerriebenen und mit Wasser zum Teig verarbeiteten Rückstandes in ausgekochtem destillirtem Wasser und schliefsliches Aufbewahren der feuchten Masse in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Die lufttrockene Substanz stimmte in ihren Eigenschaften durchaus mit der vorhergehenden überein und ergab die der Formel MgO, HO entsprechende Zusammensetzung (MgO 68,3, HO 31,7 pC.); sie ist demnach Magnesiahydrat und nimmt wie Brucit an der Luft keine Kohlensäure auf. Reine Magnesia besitzt diese Fähigkeit mit Wasser zu erhärten nur dann in einem vorzüglichen Grade, wenn sie aus dem Chlormetall oder dem salpeters. Salz bei Rothglühhitze dargestellt wurde; zwölf Stunden lang zum Weifsglühen erhitzt büfst sie dieselbe fast vollständig ein. Die aus dem basisch-kohlens. Salz bereitete liefert unter allen Umständen nur ein Hydrat von der Härte des Talks. Magnesiahydrat.

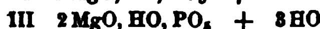
Nach C. G. Reischauer (1) hinterläfst die gewässerte phosphors. Magnesia 2MgO, HO, PO_5 + 14HO, wenn sie frisch bereitet und noch feucht in den Exsiccator gebracht wird, ein Salz von der Zusammensetzung 2MgO, HO, PO_5 + 3HO, welches mit Wasser übergossen wieder die ganze Menge des verlorenen Krystallwassers aufnimmt und die ursprüngliche Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen regenerirt. Das Salz mit 6 Aeq. Wasser [welches aus jenem mit 14 Aeq. Wasser durch Trocknen Phosphors. und arsens. Magnesia.

(1) Aus N. Repert. Pharm. XIV, 57 in Chem. Centr. 1865, 538.

Phosphors. und arsens. Magnesia. bei 100° entsteht (1)] ist im Exsiccator vollkommen beständig. Die phosphors. Magnesia 2 MgO, HO, PO_5 bildet demnach die drei Hydrate


I 2 MgO, HO, PO_5 + 6 HO


II 2 MgO, HO, PO_5 + 14 HO


III 2 MgO, HO, PO_5 + 8 HO

von welchen die beiden letzten in einem innigeren Zusammenhang zu stehen scheinen. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet geht das Salz II allmälig theilweise in jenes mit 6 Aeq. Wasser über und liefert dann im Vacuum ein Gemenge der Salze I und III. — Arsens. Magnesia zeigt ein abweichendes Verhalten. Das durch Fällung erhaltene lufttrockene Hydrat 2 MgO, HO, AsO_5 + 13 HO (2) verliert im Vacuum 8 Aeq. Wasser und hinterläfst eine Verbindung von der Formel 2 MgO, HO, AsO_5 + 5 HO.

Neue Erde. C. Bischof und C. Holthof (3) haben bei Versuchen, die scheinbar neue Erde, welche Sie aus Flufsspath bei der Darstellung von Fluorammonium im Destillat gefunden und daraus isolirt hatten (aus 1000 Grm. Flufsspath etwa 0,2 Grm.) und worüber Bischof berichtete (4), aus einem Flufsspath von anderem Ursprung in gröfseren Mengen darzustellen, durchaus negative Resultate erhalten. Sie halten jetzt, da sie einen geringen Arsengehalt des ersten Flufsspathes erst nachträglich bemerkten, eine stattgehabte Täuschung durch eine Arsen- (oder auch durch eine Cer- oder Yttrium-) Verbindung für möglich, obschon nicht für wahrscheinlich; Sie beschreiben ausführlich das von Ihnen eingehaltene Verfahren und die beobachteten Erscheinungen, um Anderen die Verfolgung des Gegenstandes möglich zu machen, auf welche Sie selbst verzichten.

Cerium. Zersetzt man ameisens. oder oxals. Ceroxydul durch Erhitzen in einem damit angefüllten und wohlverschlosse-

(1) L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) II, 229. — (2) Jahresber. f. 1849, 275. — (3) Pogg. Ann. CXXVI, 655. — (4) Jahresber. f. 1864, 208.

nen Tiegel oder besser in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom, so bleibt ein bereits mehrfach beobachtetes (1) schwarzgraues Pulver zurück, das im heifsen Zustand an der Luft wie Zunder verbrennt, bei Luftabschlufs aber unveränderlich ist. Wie M. Delafontaine (2) gefunden hat, giebt diese Substanz an verdünnte Salzsäure unter schwacher Entwickelung eines geruchlosen Gases eine gewisse Menge Ceroxydul ab und hinterläfst ein reichliches, dichtes, schwarzes, von concentrirten unorganischen Säuren selbst in der Wärme unangreifbares Pulver, dessen nahezu constante Zusammensetzung der Formel CeC_4 entspricht. Genauere Angaben über diese Verbindung, sowie über ähnliche, welche beim Erhitzen von ameisens. oder oxals. Lanthan, -Didym, -Yttrium, -Erbium und -Terbium erhalten werden, hat Delafontaine sich vorbehalten. Cerium.

Terbium. Terbinerde.

Delafontaine (3) ist ferner im Verfolg Seiner im vorjährigen Berichte S. 196 angeführten Untersuchung bemüht gewesen, auch die Terbinerde zu isoliren und einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Er erhielt dieselbe aus dem Gemenge von Yttererde und Terbinerde, welches bei der Reindarstellung der Erbinerde zurückbleibt, in folgender Weise. Löst man dieses Gemenge, aus welchem der geringe Gehalt an Erbinerde durch wiederholte Fällung mit saurem oxals. Kali, Lösen in verdünnten Säuren und schliefsliches Fällen mit schwefels. Kali bis auf eine etwa 0,4 pC. vom Gewicht der Erden betragende Menge abgeschieden wurde (4), in verdünnten Säuren, so zeigen die

(1) Jahresber. f. 1864, 195; vgl. auch L. Gmelin's Handb. der Chem. (4. Aufl.) IV, 234, 336. — (2) N. Arch. ph. nat. XXII, 38; Chem. News XI, 253. — (3) N. Arch. ph. nat. XXII, 30; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 188; Pogg. Ann. CXXIV, 635; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 266; Sill. Am. J. [2] XL, 260; Chem. News XI, 241, 253. — (4) Weniger mühsam, aber auch weniger sicher, fand Delafontaine die Trennung der Erbinerde von den beiden anderen Erden nach dem von Deville und Damour (Jahresber. f. 1864, 703) zur

Terbinerde. durch successiven Zusatz von saurem oxals. Kali erhaltenen Niederschläge eine verschiedene Löslichkeit. Die in verdünnter Schwefelsäure leichter löslichen enthalten vorzugsweise Yttererde, die schwerer löslichen dagegen vorwiegend Terbinerde. Durch eine auf dieses Verhalten gegründete, oft wiederholte methodische Fällung und Lösung gelang es Delafontaine, beide Erden im Zustande genügender Reinheit zu erhalten. Zur Prüfung derselben stützte Er sich auf die Beobachtung, daſs bei dem langsamen Verdunsten einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von yttererdehaltiger schwefels. Terbinerde die Terbinerde (mit dem höheren Atomgewicht) vorzugsweise in die erste, die Yttererde (mit dem niedrigeren Atomgewicht) vorzugsweise in die letzte Krystallisation übergeht, und betrachtete daher, da Er ein anderes Kriterium der Reinheit nicht auffinden konnte, die Terbinerde als rein, wenn das schwefels. Salz bei der fractionirten Krystallisation Producte von gleicher Zusammensetzung lieferte. Die Eigenschaften der Base in diesem Zustande von Reinheit sind nun die folgenden. Frisch gefällt bildet sie einen weiſsen gallertigen Niederschlag, der nach dem Trocknen weiſs bleibt, nach dem Glühen aber eine, bei verschiedenen Darstellungen nicht immer identische, der des Ceroxyduloxyds ähnliche gelbe Färbung annimmt, die jedoch heller ist als die der Erbinerde und in der Weiſsglühhitze oder im Wasserstoffstrom bei Dunkelrothglühhitze wieder verschwindet, ohne daſs im letzteren Falle mehr als Spuren von Wasser entstehen. Die Terbinerde, TbO (1), hat

Scheidung des Lanthans und Didyms beschriebenen Verfahren. Die Erbinerde wird nebst wenig Yttererde und Terbinerde als basisch-salpeters. Salz abgeschieden, der gröſsere Theil der beiden letzteren bleibt gelöst. Das gewaschene basisch-salpeters. Salz ist zu glühen und sodann in oxals. Doppelsalz zu verwandeln, dem durch sehr verdünnte Schwefelsäure (1 : 50) Terbinerde und Yttererde entzogen werden, während Erbinerde fast rein zurückbleibt. — (1) Delafontaine wählt für das Terbium das weniger zweckmäſsige Symbol Tr.

Terbinerde.

schwächere basische Eigenschaften als Yttererde, aber stärkere als Didymoxyd, sie zersetzt Ammoniaksalze schon bei gewöhnlicher Temperatur und vereinigt sich auch nach heftigem Glühen leicht mit Säuren. Die Terbinerdesalze haben im festen Zustand wie in Lösung eine Rosen- oder Amethystfarbe und besitzen einen süfslichen und zusammenziehenden Geschmack. Das salpeters. Salz schmilzt nach dem Entwässern zu einem gefärbten Glase, welches bei 500° in basisches Salz übergeht und in höherer Temperatur Terbinerde zurückläfst. Das schwefels. Salz hat wie das der Yttererde und der Erbinerde die Zusammensetzung $3(TbO, SO_3) + 8HO$; es zeigt die von Mosander als characteristisch angeführte Eigenschaft, schon bei 50° zu verwittern, nicht (nur einmal beobachtete Delafontaine an undeutlichen Krystallen, welche die Zusammensetzung $TbO, SO_3 + 3HO$ hatten, vollständige Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur). Das Atomgewicht der reinen Base ist nach Delafontaine's neueren Versuchen (über welche nichts Näheres angegeben ist) niedriger als das früher gefundene (1), aber immerhin höher als das der Yttererde. — Die Terbinerdesalze zeigen im festen Zustande wie in concentrirter oder verdünnter Lösung ein aus drei nicht scharf begrenzten Streifen bestehendes Absorptionsspectrum, welches mit dem der verdünnten Didymlösungen identisch zu sein scheint, von demjenigen concentrirter Didymlösungen aber, worin fünf bis sechs neue Streifen erscheinen, sehr verschieden ist. Diese Eigenschaft hebt Delafontaine als characteristisch für Terbinerde und zu ihrer Unterscheidung von den verwandten Oxyden besonders geeignet hervor. Erbinerdesalze geben in verdünnter Lösung fünf, in concentrirter acht Absorptionsstreifen, Yttererdesalze geben dagegen keine (2). Bezüglich der Beschreibung und Zeichnung dieser Spectren

(1) Jahresber. f. 1864, 198. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 200.

Terbinerde. verweisen wir auf die Abhandlung. — Delafontaine hält nach Allem diesen die Existenz der Terbinerde nicht mehr für zweifelhaft; sie unterscheidet sich von dem Ceroxyduloxyd und von dem Didymoxyd durch ihr Verhalten vor dem Löthrohr, durch ihre Leichtlöslichkeit in Säuren, durch die Farbe ihrer Salze, das Atomgewicht und das Absorptionsspectrum, durch welches letztere auch der characteristische Unterschied von Erbinerde und Yttererde gegeben ist.

Neuere wichtige Untersuchungen von Bahr und Bunsen (1) über Erbin- und Yttererde, nach welchen die Existenz der Terbinerde höchst unwahrscheinlich ist und das Atomgewicht des Erbiums mindestens 56,3 beträgt, sowie abermalige, auf denselben Gegenstand bezügliche Mittheilungen von Delafontaine (2), der einzelne Seiner Angaben berichtigt und die von Bahr und Bunsen beschriebene Erbinerde für eine neue, von der von Mosander und Ihm untersuchten verschiedene erklärt, indem Er zugleich weitere Mittheilungen in Aussicht stellt, sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

Zur Bestimmung der Gadoliniterden in Alkalidoppelsalzen empfiehlt Delafontaine (3) die Fällung durch Kalihydrat in der von H. Rose (4) beschriebenen Weise; zur Bestimmung in einfachen oder Ammoniakdoppelsalzen die Fällung mittelst Ammoniak aus möglichst neutraler Lösung, Waschen des Niederschlages, zuletzt mit Wasser, das etwas salpeters. Ammoniak oder Chlorammonium enthält (um das Durchfließen des Niederschlages durch das Filter zu verhüten) und Glühen des getrockneten Niederschlages bei vollem Luftzutritt. Um der Bestimmung die möglichste Genauigkeit zu geben, ist es erforderlich, nach dem vollständigen Austreiben der Kohlensäure den kleinen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 1. — (2) N. Arch. ph. nat. XXV, 105. — (3) In der S. 177 angeführten Abhandlung. — (4) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. 1851, II, 64.

Sauerstoffüberschufs der Oxyde (1) durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu entfernen.

Erbium. Erbinerde. Nach Bahr (2) leuchtet Erbinerde (in der schwammigen Form, wie man sie durch Eintauchen eines Platindrahtes in eine syrupdicke Lösung des salpeters. oder salz. Salzes und Erhitzen erhält) in der Flamme des Bunsen'schen Brenners mit noch stärkerem Glanze, als Zirkonerde, und mit intensivem grünlichem Licht, das im Spectroscop ein continuirliches Spectrum, und auf diesem glänzende helle Streifen zeigt, von welchen die meisten mit den Absorptionsstreifen der Erbinerdelösungen correspondiren; Didymoxyd giebt unter denselben Umständen kein solches Spectrum.

Aluminium. Thonerde. Zur Darstellung von reiner Thonerde empfiehlt J. Löwe (3), eine kalt gesättigte Alaunlösung unter Umrühren in warme, mäfsig starke Kali- oder Natronlauge einzugiefsen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (der durch Zusatz von wenig Aetzlauge wieder zu lösen ist), die nöthigenfalls durch Asbest filtrirte Flüssigkeit mit einer fast kochenden Lösung von überschüssigem Salmiak zu mischen und das Ganze noch einige Zeit nahe zum Sieden zu erhitzen. Der dichte milchweifse Niederschlag läfst sich leicht vollständig auswaschen und trocknet in der Wärme zu einer erdigen zerreiblichen Masse. Die Zusammensetzung dieses bei 100° getrockneten Hydrates fand Löwe der Formel $Al_2O_3 + 2HO$ entsprechend.

Alaun. Nach C. v. Hauer (4) lassen sich würfelförmige Alaunkrystalle mit Sicherheit nur aus einer Lösung erhalten, die durch Zusatz von Ammoniak (nicht von kohlens. Alkali oder Thonerdehydrat) basisch gemacht wurde, ohne einen

(1) Vgl. S. 178; ferner Jahresber. f. 1864, 198. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 376; Zeitschr. Chem. 1865, 640; Chem. Centr. 1865, 1008; N. Arch. ph. nat. XXIV, 377; Phil. Mag. [4] XXX, 320. — (3) Zeitschr. anal. Chem. IV, 350. — (4) J. pr. Chem. XCIV, 241; Chem. Centr. 1865, 758.

Alaun. bleibenden Niederschlag zu bilden. Die Krystalle, welche durch Verdunsten der Lösung entstehen, sind immer trüb; octaëdrische Krystalle, die man in dieselbe legt, bewahren dagegen ihre Durchsichtigkeit, indem sie in Würfel übergehen. Tetraëderflächen zeigen diese Würfel niemals; feilt man dieselben an, so verschwinden sie beim Wachsen wieder.

Nach K. Kraut (1) verliert der Kalialaun bei längerem (120stündigem) Trocknen in einem Luftstrom schon bei 100° seinen ganzen Wassergehalt, ohne dabei Schwefelsäure abzugeben oder seine Löslichkeit in Wasser einzubüfsen. Ein wasserärmeres Salz von bestimmter Zusammensetzung scheint während des Trocknens bei 100° sich nicht zu bilden, aber über Schwefelsäure erreicht der Wasserverlust seine Grenze, wenn 18 Aeq. (etwas über 34 pC.) Wasser entwichen sind. — Auch der Gyps verliert im Wasserbade den ganzen Wassergehalt.

Zirkonium. Nach L. Troost (2) steht das Zirkonium in seinen Eigenschaften dem Silicium sehr nahe; es bildet den Uebergang zwischen diesem und dem Aluminium und kommt ihm, wie überhaupt den Elementen der Kohlenstoffgruppe, die dreifache, dem Diamant, dem Graphit und der amorphen Kohle vergleichbare Form zu. Krystallisirtes Zirkonium erhält man durch Erhitzen von Fluorzirkoniumkalium (oder Chlorzirkonium-Natrium) mit 1,5 Th. Aluminium bis zur Eisenschmelzhitze in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel. Bei einer weniger hohen Temperatur bildet sich fast nur eine Legirung von Zirkonium und Aluminium. Nach dem Erkalten des Tiegels findet man an der Oberfläche des Aluminiums dicht an einander

(1) Ann. Ch. Pharm. Supp. IV, 126; Chem. Centr. 1866, 190. — (2) Compt. rend. LXI, 109; Instit. 1865, 226; Bull. soc. chim. [2] V, 212; N. Arch. ph. nat. XXIV, 376; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 349; J. pr. Chem. XCVII, 171; Zeitschr. Chem. 1865, 561; Phil. Mag. [4] XXX, 257.

gedrückte Krystallblätter, die neben Blättchen einer Legirung von Aluminium und Zirkonium beim Behandeln der Aluminiummasse mit einer Mischung von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Wasser ungelöst bleiben. Das so gewonnene Zirkonium enthielt nur 1,29 pC. Aluminium und 0,55 pC. Silicium. Bei der Zersetzung von dampfförmigem Chlorzirkonium durch in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrom erhitztes Aluminium wurde eine schwammige Masse erhalten, die auf der Oberfläche mikroscopische deutliche Krystalle zeigte; bei der electrolytischen Zersetzung von Fluorzirkoniumkalium oder Chlorzirkoniumnatrium bildeten sich glänzende Krystallblättchen, die wie das electrolytisch dargestellte Aluminium das Wasser schon in der Kälte zersetzten. Das krystallisirte Zirkonium ist eine sehr harte, stark glänzende, dem Antimon ähnliche Substanz; es bildet breite Blätter, welche leicht nach zwei Richtungen spalten, die (annähernd) unter sich unter 93° und beide gegen die am Meisten ausgebildete Fläche unter 103° geneigt sind, so dafs sich die Form der Krystalle wahrscheinlich von einem symmetrisch-schiefen Prisma ableitet. Das spec. Gew. ist = 4,15, also nahezu dasselbe, wie das der Zirkonerde (auch das spec. Gew. des krystallisirten Siliciums ist nahezu das der Kieselerde). Das Zirkonium ist schwerer schmelzbar als das Silicium; es widersteht der Einwirkung des Sauerstoffs in der Rothglühhitze, bedeckt sich aber in der Weifsglühhitze mit einer dünnen irisirenden Oxydschichte und verbrennt nur im Knallgasgebläse. Mit Chlor verbindet es sich bei Dunkelrothgluth unter stärkerem Erglühen; schmelzendes Kalihydrat entwickelt, so lange noch Wasser vorhanden ist, mit Zirkonium Wasserstoff; schmelzender Salpeter oder chlors. Kali wirken nicht darauf ein. Beim längeren Erhitzen mit Kieselsäure zum Hellrothglühen bewirkt das Zirkonium eine Reduction unter Bildung von Zirkonerde und amorphem Silicium; Borsäure scheint unter denselben Umständen kaum angegriffen zu werden. Schwefelsäure und

Zirkonium.

Zirkonium. Salpetersäure sind in der Kälte ohne Wirkung auf Zirkonium, heiſs und concentrirt greifen sie es langsam an; gasförmige Salzsäure wird in der Dunkelrothglühhitze langsam zersetzt, indem dasselbe Chlorid wie mit Chlor entsteht, also keine niedrigere Chlorverbindung, wie dieſs bei dem Silicium der Fall ist. Concentrirte wässerige Salzsäure zeigt in der Kälte keine Einwirkung; erst bei 50° beginnt dieselbe und sie geht selbst bei 100° nur sehr langsam vor sich; Königswasser wirkt in der Hitze ziemlich rasch ein. Das eigentliche Lösungsmittel des Zirkoniums ist die Fluorwasserstoffsäure, die concentrirt wie verdünnt selbst in der Kälte rasch einwirkt, was beim Silicium nicht stattfindet. — Graphitartiges Zirkonium wurde bis jetzt nur in der Form leichter stahlgrauer Schuppen durch Zersetzung von Zirkonerde-Natron mittelst Eisen bei Kupferschmelzhitze erhalten. Amorphes Zirkonium bildet sich mit den von Berzelius angegebenen Eigenschaften durch Zersetzung von dampfförmigem Chlorzirkonium durch Natrium (oder Magnesium) in einer rothglühenden Porcellanröhre, oder von Chlorzirkonium-Natrium mit Natrium oder mit Zink und Natrium in einem Tiegel.

Nach T. L. Phipson (1) wird die Zirkonerde durch schmelzendes Magnesium eben so leicht wie Kieselsäure oder Borsäure reducirt. Das durch verdünnte Salzsäure von der Magnesia befreite amorphe Zirkonium ist ein sammtschwarzes Pulver.

Zirkonerde. Th. Hiortdahl (2) fand, daſs die beim Glühen von Zirkonerde und kohlens. Natron ausgetriebene Menge der Kohlensäure und somit auch die Zusammensetzung des gebildeten Zirkonerde-Natrons von der Temperatur und der Dauer des Versuchs abhängig ist. Die Verbindung

(1) Compt. rend. LXI, 745; Zeitschr. Chem. 1866, 30; J. pr. Chem. XCVI, 447; Chem. Centr. 1866, 63. — (2) Compt. rend. LXI, 175; Instit. 1865, 251; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 34; Zeitschr. Chem. 1865, 619.

NaO, ZrO_2 bildet sich beim Glühen von Zirkonerde und kohlens. Natron in äquivalenten Gewichtsverhältnissen mit großer Leichtigkeit als krystallinische, an der Luft langsam feucht werdende Masse, die bei der Behandlung mit Wasser sich nach und nach zersetzt, indem sich amorphe Zirkonerde abscheidet, während Natron sich löst. Erhitzt man Zirkonerde mit einem Ueberschuſs an kohlens. Natron längere Zeit auf eine sehr hohe, bis zum Weiſsglühen gesteigerte Temperatur, so entweichen, zuletzt sehr langsam, auf 1 Aeq. Zirkonerde etwa 2 Aeq. Kohlensäure, indem das Salz $2 NaO, ZrO_2$ entsteht. Dasselbe hinterläſst beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser kleine hexagonale Blättchen (1) des folgenden Salzes. Wasserhaltiges Zirkonerde-Natron, $NaO, 8 ZrO_2 + 12 HO$, erhält man, nach einer weiteren Mittheilung von Hiortdahl (2), durch Zusammenschmelzen von fein pulverisirtem Zirkon mit überschüssigem kohlens. Natron und Behandeln der Masse mit salzsäurehaltigem Wasser. Es bildet hexagonale Tafeln, die bisweilen zu denen des Klinochlors ähnlichen Formen verwachsen sind. Krystallisirte Verbindungen der Zirkonerde mit Kalk oder Magnesia erhält man durch Glühen von Zirkon (oder einer entsprechenden Mischung von Zirkonerde und Kieselsäure) mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Zur Darstellung von Zirkonerde-Kalk wird ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde mit einem Ueberschuſs von Chlorcalcium während 5 bis 6 Stunden zum Hellrothglühen erhitzt und das Product mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wo sich, neben flockiger Kieselsäure und amorpher Zirkonerde, ein glänzendes krystallinisches Pulver absetzt, das aus Zirkonerde-Kalk besteht. Zirkonerde-Magnesia bildet sich in kürzerer Zeit, wenn man in einem Platintiegel, auf dessen Boden sich Salmiak

Zirkonerde.

(1) Thorerde entwickelt keine Kohlensäure beim Glühen mit kohlens. Natron. — (2) Compt. rend. LXI, 213; Bull. soc. chim. [2] V, 213; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 236.

befindet, ein Gemenge von Kieselsäure und Zirkonerde mit überschüssigem Chlormagnesium rasch und während einer Stunde zum Weifsglühen erhitzt. Beim Behandeln der erkalteten Masse mit salzsäurehaltigem Wasser setzt sich ein krystallinisches Pulver ab, welches aus deutlichen Octaëdern von Periklas und aus prismatischen Krystallen von Zirkonerde-Magnesia besteht.

Silicium. F. Ullik (1) hat amorphes Silicium durch electrolytische Zersetzung des Fluorsiliciumkaliums erhalten. Frisch gefälltes Kieselfluorkalium wurde in eine Lösung von Fluorkalium eingetragen, die Mischung verdampft und der leicht zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmelzbare Abdampfrückstand (welcher beim Aussetzen an die Luft unter Abscheidung von Kieselfluorkalium zerfliefst) in einem Porcellantiegel im geschmolzenen Zustande durch den Strom von 8 Bunsen'schen Elementen zersetzt. Die neben Kalium abgeschiedene braune Substanz erwies sich nach wiederholtem Verdampfen mit Schwefelsäure und Auswaschen mit Wasser als reines Silicium. — Ullik wurde zu diesem Versuch durch das Resultat veranlafst, welches Er bei der beabsichtigten electrolytischen Abscheidung des Cers erhalten hatte. Concentrirte wässerige Flufssäure wurde zu diesem Zwecke mit Kalilauge gesättigt, noch etwa die doppelte Menge der angewandten Flufssäure zugesetzt und durch Ceroxyduloxyd neutralisirt. Die zur Trockne verdampfte Mischung schmilzt ziemlich leicht zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelblichweifsen Masse erstarrt, an der Luft aber ebenfalls unter Zurücklassung von unlöslichem Fluorcerium zerfliefst. In einem Porcellantiegel geschmolzen und der Electrolyse mittelst eines Stromes von 8 Bunsen'schen Elementen unterworfen, gab dieses Product am positiven

Silicium-Cer.

(1) Wiener Acad. Ber. LII (2. Abth.), 115; Zeitschr. Chem. 1866, 60; Chem. Centr. 1865, 1045.

Pol starke Gasentwickelung, während sich am negativen eine braune, mit Kaliumkügelchen gemengte Masse abschied, die nach dem Zerreiben mit Wasser ein schwarzes Pulver hinterliefs. Ullik fand dieses nicht näher untersuchte Pulver aus 23,19 pC. Silicium und 76,21 pC. Cer (Summe 99,40) bestehend, entsprechend gleichen Aequivalenten der beiden Metalle (Si = 14). Der Siliciumgehalt desselben stammte aus dem stark angegriffenen Porcellantiegel.

A. Geuther (1) hat das Verhalten des Siliciums und einiger Siliciummetalle gegen Stickstoff untersucht. Mit Aluminium dargestelltes feinzerriebenes Silicium (2), das in einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre, die in ein eisernes Rohr eingeschoben war, unter Ueberleiten von trockenem Stickgas erhitzt wurde, absorbirte denselben weder bei niedrigeren Temperaturen, noch bei starker Rothglühhitze. Erst als durch ein Gebläse die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Siliciums gesteigert wurde (wobei auch die eiserne Röhre des Apparates abschmolz) ging ein kleiner Theil desselben in eine hellgelbe Substanz, ein Gemenge von weifsem Stickstoffsilicium und mikroscopischen Kügelchen von Silicium über; die Röhre war im Innern mit einem roth und blau schillernden Ueberzug von Stickstoffsilicium bekleidet. — *Siliciumcalcium* (dessen Darstellung nach Wöhler's Verfahren (3) mit 4 Grm. Silicium gelang) nahm nach mehrstündigem Erhitzen bis zur hellen Rothgluth in Stickgas um 5,2 pC. zu, zeigte sich aber nur in der oberflächlichsten Schichte umgewandelt. *Siliciummagnesium* (4) erhielt Geuther, nachdem wiederholte Versuche, die Elemente direct unter einer Decke von Kochsalz zusammenzuschmelzen, ein nega-

Stickstoffsilicium.

Siliciummagnesium.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 203; J. pr. Chem. XCV, 424; Arch. Pharm. [2] CXXIII, 24; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 322; Chem. Centr. 1865, 1041; Instit. 1865, 374. — (2) Jahresber. f. 1863, 208. — (3) Jahresber. f. 1863, 204. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1858, 142.

Silicium-magnesium. tives Resultat ergeben hatten, durch die Einwirkung von Magnesium auf Kieselfluornatrium in folgender Weise. Auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels schüttet man etwas geschmolzenes und gepulvertes Chlornatrium, darüber etwa die Hälfte einer innigen Mischung von 7 Grm. Kieselfluornatrium und 2,5 Grm. geschmolzenem Chlornatrium, dann 2,5 Grm. Magnesium in einem oder mehreren grofsen Stücken, welche man mit der anderen Hälfte der Kieselfluornatriummischung bedeckt; man häuft das pulverige Gemenge um das Magnesium auf und füllt den an der Wandung des Tiegels entstehenden Zwischenraum mit gepulvertem Chlornatrium aus, mit welchem man auch das Ganze noch überschichtet. Der Tiegel wird in einem bereits geheitzten Windofen rasch erhitzt, nach dem Aufhören des Prasselns noch etwa 5 bis 8 Minuten im Glühen erhalten, hierauf aus dem Feuer genommen und mit einem thönernen Pfeifenstiel umgerührt, dann aber wieder bedeckt und dem Erkalten überlassen. Wurde der Tiegel während des Erkaltens öfter geöffnet, so zeigt sich gewöhnlich eine traubige Efflorescenz, die von der Magnesiumkugel ausgehend sich über die Chlornatriumdecke erhebt und in ihrer äufsersten Schichte aus Magnesia, in der mittleren aus gelbem Stickstoffmagnesium und in der inneren aus schwarzem Silicium besteht. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man gewöhnlich einen einzigen, mit Siliciummagnesium beladenen Regulus von Magnesium (1), welchen man zunächst mechanisch und durch Kochen mit Wasser von Schlacke reinigt, um ihm sodann durch Digestion mit einer Salmiaklösung (1 Th. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung mit 4 bis 5 Th. Wasser) das Magnesium zu entziehen. Die Krystalle der Verbindung werden von

(1) Sehr siliciumarme Kugeln werden bei zu schwachem Feuer erhalten; einzelne sehr siliciumreiche bilden sich bei zu starkem Erhitzen und finden sich namentlich am oberen Theil des Tiegels und am Deckel; sie sind bei einer neuen Darstellung zuzusetzen.

etwa anhaftender Kieselsäure durch Reiben auf einer Unterlage von glattem Papier und Abschlämmen gereinigt und in gelinder Wärme getrocknet. Man erhält so das Siliciummagnesium (etwa 10 pC. vom Gewicht des angewandten Magnesiums) in bleigrauen, scheinbar regulären Octaëdern, welche schwerer sind als Wasser und in demselben, besonders Anfangs und beim Erwärmen, schwach Wasserstoffgas entwickeln. Durch Salzsäure werden sie schon in der Kälte, unter Beibehaltung der äufseren Form und unter Entwickelung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, in weifses Siliciumoxyd (vgl. unten) verwandelt; auch durch Salmiaklösung werden sie, obschon in der Kälte sehr langsam, unter Bildung von Kieselsäure und Entwickelung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff angegriffen (1). Geuther fand für dieses Siliciummagnesium die Zusammensetzung Mg_5Si_2; Er glaubt, dafs die von Wöhler (2) erhaltenen abweichenden analytischen Resultate auf einem Kieselsäuregehalt des von Ihm untersuchten Präparates beruhten. — In einem Strom von trockenem Stickgas geht das Siliciummagnesium in schwacher Glühhitze in ein schwarzes Gemenge von Silicium und Stickstoffmagnesium über. Siliciummagnesium.

Geuther (3) hat ferner das von Wöhler und Martius (4) zuerst beobachtete weifse Siliciumoxyd, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf Siliciummagnesium entsteht, näher untersucht. Er erhielt dasselbe durch allmäliges Zufliefsenlassen von Salzsäure zu dem Silicium- Oxyde des Siliciums.

(1) Auch das bei der Einwirkung der Salmiaklösung auf Magnesium freiwerdende Ammoniak scheint die Krystalle stark anzugreifen. Dieselben sind defshalb, sobald sie sich bei der Digestion von dem Regulus ablösen, sogleich aus der Flüssigkeit zu nehmen und abzuwaschen; auch ist die Salmiaklösung von Zeit zu Zeit zu erneuern. Verdünnte Essigsäure oder Chlormagnesiumlösung erwiesen sich zur Isolirung des Siliciummagnesiums weniger tauglich. — (2) Ann. Ch. Pharm. CVII, 119. — (3) In der S. 187 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Ch. Pharm. CVII, 117 ff.

Oxyde des Siliciums.

metall, das mit Wasser übergossen in einem mit Wasserstoff gefüllten und von Aufsen sorgfältig abgekühlten Kölbchen enthalten war. Wenn bei weiterem Zuflufs von Säure keine Gasentwickelung mehr stattfindet und die Substanz fast weifs geworden ist, so läfst man sie unter stetem Durchleiten von Wasserstoff und bei möglichst niederer Temperatur noch einige Stunden mit der Säure in Berührung, filtrirt und bringt den mit eiskaltem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag sogleich über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe. Das so erhaltene Siliciumoxyd zeigt noch die octaëdrische Form des Siliciummagnesiums, hat eine rein weifse Farbe und erscheint unter dem Mikroscop bei auffallendem Licht glasglänzend, bei durchfallendem durchsichtig. Es ist ungewöhnlich hygroscopisch. Im trockenen Zustande erhält es sich bei ziemlich hoher Temperatur (300°) unverändert, in einem Röhrchen stärker erhitzt entwickelt es unter Abscheidung von amorphem Silicium ein an der Luft rauchendes Gas; an offener Luft verbrennt es bei starkem Erhitzen unter Erglühen zu Kieselsäure, indem gleichfalls amorphe Kieselsäure abgeschieden wird. In Wasser sinkt es unter, mit Alkalien entwickelt es unter Schäumen Wasserstoffgas, mit salpeters. Silber übergossen wird es sogleich braunschwarz. Die Zusammensetzung dieses Siliciumoxydes fand Geuther der Formel $2 SiO_2, HO$ (1) entsprechend (gef. in pC. Si 50,5; H 1,5; ber. Si 50,6; H 1,2. Mit Kalilauge entwickelter Wasserstoff gef. 2,4; ber. 2,4). War bei der Darstellung die Temperatur nicht sehr niedrig gehalten und die Berührung des Oxydes mit der sauren Flüssigkeit möglichst abgekürzt, so oxydirt sich die Verbindung theilweise (die Analyse einer so veränderten Substanz ergab 46,7 - 48,3 pC. Si und 1,8 bis 2 pC. H). Die gleichzeitige Bildung von Siliciumoxyd und Siliciumwasserstoff bei der Zersetzung des Siliciummagnesiums

(1) Si = 21.

erklärt Geuther durch die Annahme, dafs 1) der Siliciumwasserstoff die Zusammensetzung Si_2H_3 hat und 2) das Siliciummagnesium Mg_5Si_3 aus zwei verschiedenen Verbindungen besteht (1), von welchen die eine, Mg_3Si, bei der Zersetzung durch Salzsäure Siliciumoxyd und Wasserstoff, die andere, Mg_3Si_2, Siliciumwasserstoff liefert ($3 Mg_5Si_3 = 4 Mg_3Si + Mg_3Si_2$). — Geuther knüpft an diese Darlegung Betrachtungen über die verschiedenen jetzt bekannten Oxyde des Siliciums. Er findet es bei der Discussion von Wöhler und Buff's analytischen Resultaten wahrscheinlich, dafs das von diesen Forschern durch Einwirkung von Salzsäure auf Silicium und Zersetzung der Chlorverbindung durch Wasser erhaltene Oxyd (2) im Wesentlichen ebenfalls die Zusammensetzung $2 SiO_2, HO$ besitzt und mit dem oben beschriebenen, mit welchem es auch in den Eigenschaften übereinstimmt, identisch, von jenem aus dem Silicon (3) entstehenden dagegen verschieden ist. Dem *Leucon* (4) Wöhler's legt Er mit Scheerer (5) die Formel SiO, HO, dem *Silicon* die Formel Si_2O, HO bei. Auch die von Wöhler und Buff dargestellten Haloïdverbindungen, für welche Dieselben ursprünglich die Formeln $Si_2Cl_3, 2 HCl$; $Si_2Br_3, 2 HBr$; $Si_2J_3, 2 HJ$ gegeben hatten (6), betrachtet Geuther auf Grund der vorhandenen analytischen Daten als $2 SiCl_2, HCl$; $2 SiBr_2, HBr$; $2 SiJ_2, HJ$. Dafür, dafs diese Formeln nicht ein blofses Verhältnifs der Atomzahlen, sondern die wirkliche Moleculargröfse der Verbindungen ausdrücken, findet sich Oxyde des Siliciums.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 142, 143. — (2) Jahresber. f. 1857, 169. — (3) Jahresber. f. 1863, 205. — (4) Ebendaselbst, 207. — (5) J. pr. Chem. XCI, 481. — (6) Jahresber. f. 1857, 168. Es ist hier daran zu erinnern, dafs nach Wöhler's letzter Abhandlung (Jahresber. f. 1863, 207) in dem Siliciumoxyd kein Wasser und in der entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindung keine Wasserstoffsäure als solche angenommen werden kann, und dafs die wahrscheinliche Formel des Oxydes $Si_6H_4O_{10}$, jene des Chlorides $Si_6H_4Cl_{10}$ ist.

Oxyde des Siliciums. in der Abhandlung kein Beleg. Indem Geuther den in den Formeln besonders geschriebenen Wasserstoff und Sauerstoff eliminirt, schliefst Er aus der Einfachheit der so erhaltenen Reihe der hypothetischen wasserfreien Oxyde

Silicon	Leucon	Oxyd aus Siliciummagnesium	Kieselsäure,
Si_2O	SiO	SiO_2	SiO_2

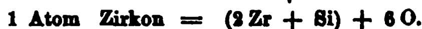
dafs die Frage nach dem Atomgewicht des Siliciums als entschieden beantwortet anzusehen und Silicium Si = 21 zu setzen ist. — Th. Scheerer (1) glaubt, dafs es nach der Entdeckung des von Geuther beschriebenen Siliciumoxydes „mehr als überflüssig wäre, näher darauf hinzuweisen, wie durch sie auch der letzte Wahrscheinlichkeitsrest der einst so kühnen Hypothese einer Kieselsäure SiO_3 zu Trümmern zerfällt." Der von Marignac (2) als Argument für die letztere Formel betrachtete Isomorphismus der Kieselfluormetalle und der Zinnfluormetalle ist nach Scheerer nur ein besonderer Fall des polymeren Isomorphismus, darin bestehend, dafs 2 Atome Silicium (Si = 21) ohne Aenderung der Form 3 Atome Zinn ersetzen können:


1 Atom Kieselfluorstrontium = 3 SrFl + $[Si_2]Fl_6$ + 6 HO


3 Atome Zinnfluorstrontium = 3 SrFl + $[Sn_3]Fl_6$ + 6 HO,

der Isomorphismus von Rutil, Zinnoxyd und Zirkon (Zr_2O_3, SiO_3 (3)) erklärt sich durch die Vertretbarkeit von 3 Ti oder 3 Sn durch 2 Zr + Si :


3 Atome Rutil = 3 Ti + 6 O


1 Atom Zirkon = (2 Zr + Si) + 6 O.

Scheerer sieht es endlich als feststehend an, dafs $3 Al_2O_3$ für $2 SiO_3$ polymer isomorph zu vicariren vermögen und knüpft hieran noch einige Betrachtungen über polymeren Isomorphismus im Allgemeinen.

Kieselsäure. Auch J. M. Ordway (4) hat die Constitution der Kieselsäure besprochen und sich für die Formel SiO_2

(1) J. pr. Chem. XCVI, 321. — (2) Jahresber. f. 1858, 144. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 11; f. 1859, 150; f. 1860, 184. — (4) Sill. Am. J. [2] XL, 187.

(Si = 14) entschieden. Er führt als für dieselbe sprechend an: die Einfachheit der Ausdrücke, welche sich mit ihr für eine grofse Zahl kiesels. Salze ergeben (1); die Unzulässigkeit der Formeln $3 NaO, 2 SiO_3 + 24 HO$ und $3 CaO, 2 SiO_3$, nach welchen diese krystallisirten Verbindungen als basische Salze erscheinen, und endlich die Wärmeentwickelung, welche stattfindet, wenn man der Lösung des Salzes $2 NaO, 3 SiO_2$ die zur Bildung des Salzes NaO, SiO_2 erforderliche Menge einer verdünnten Natronlauge zusetzt (bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird nur unerheblich Wärme frei), und welche nicht von der Contraction abhängig ist. Verdünnt man die Lösung des Salzes $2 NaO, 3 SiO_2$ mit Wasser, so tritt zwar ebenfalls Contraction, aber, was auffallend erscheint, eine geringe Temperaturerniedrigung ein. Kieselsäure.

Nach J. M. Ordway (2) wird das von Ammon (3) beschriebene kiesels. Natron $NaO, SiO_2 + 8 HO$ leicht in der Weise erhalten, dafs man die flüssige Schicht, welche aus einer, wie früher angegeben (4), gereinigten Lösung des Natronwasserglases (1 Aeq. NaO; 2,25 Aeq. SiO_2) durch das doppelte Volum Alkohol gefällt wird, in dem gleichen Gewichte einer Natronlauge vom spec. Gew. 1,32 löst und die Lösung einer niedrigen Temperatur aussetzt; die in einigen Stunden gebildeten Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser zu reinigen. Die Darstellung eines krystallisirten kiesels. Kali's oder eines Kali-Natrondoppelsalzes gelang Ordway ebensowenig als Ammon. Kiesels. Salze.

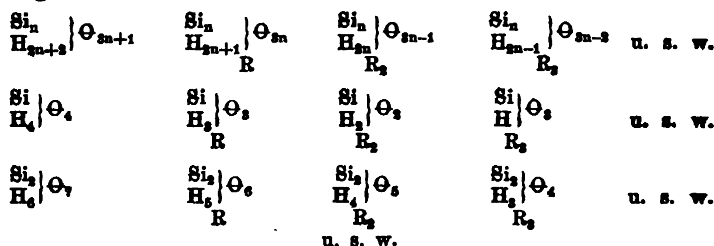
Saurer kiesels. Kalk, $CaO, 2 SiO_3 + 2 HO$, entsteht nach W. Heldt (5) bei der Fällung einer Chlorcalciumlösung mit kiesels. Kali ($KO, 2 SiO_3$) als gallertiger, in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 141. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 186; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 788. — (3) Jahresber. f. 1862, 139. — (4) Jahresber. f. 1861, 906. — (5) J. pr. Chem. XCIV, 129, 157; Chem. Centr. 1865, 857.

der Flüssigkeit allmälig krystallinische Beschaffenheit annehmender Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° die angegebene Zusammensetzung hat und mit Wasser weder im lufttrockenen, noch im geglühten Zustande und eben so wenig durch Zusatz von Kalkhydrat oder einer mit Kalkhydrat gesättigten Rohrzuckerlösung erhärtet. — *Saure kiesels. Magnesia*, $MgO, 2SiO_3 + 2HO$, wird in derselben Weise aus Magnesialösungen als gelatinöser Niederschlag gefällt, der im Contacte mit der Flüssigkeit nicht krystallinisch wird. Vgl. den Bericht über technische Chemie.

Silicium-Chlorhydrine, -Fluorhydrine und analoge Verbindungen.

H. Schiff (1) hat versucht, die Zusammensetzung einiger Chlor, Fluor oder Schwefel enthaltender Siliciumverbindungen den jetzt allgemeiner angenommenen theoretischen Ansichten gemäfs zu erklären. Denkt man sich in den Polysiliciumsäuren die Wasserreste $H\Theta$ successiv durch (ein und dasselbe oder verschiedene) Haloïde ersetzt, so ergiebt sich die Reihe

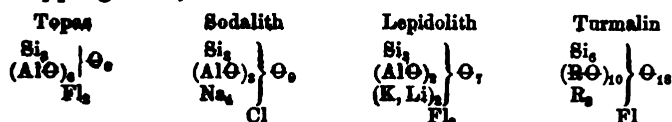


$\left.\begin{matrix}Si_n\\H_{2n+2}\end{matrix}\right\}\Theta_{3n+1}$	$\left.\begin{matrix}Si_n\\H_{2n+1}\\R\end{matrix}\right\}\Theta_{3n}$	$\left.\begin{matrix}Si_n\\H_{2n}\\R_2\end{matrix}\right\}\Theta_{3n-1}$	$\left.\begin{matrix}Si_n\\H_{2n-1}\\R_3\end{matrix}\right\}\Theta_{3n-2}$	u. s. w.
$\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}Si\\H_3\\R\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Si\\H_2\\R_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}Si\\H\\R_3\end{matrix}\right\}\Theta_1$	u. s. w.
$\left.\begin{matrix}Si_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_7$	$\left.\begin{matrix}Si_2\\H_5\\R\end{matrix}\right\}\Theta_6$	$\left.\begin{matrix}Si_2\\H_4\\R_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}Si_2\\H_3\\R_3\end{matrix}\right\}\Theta_4$	u. s. w.
		u. s. w.		

in deren Gliedern der Sauerstoffgehalt ganz oder theilweise durch Schwefel, Selen oder Tellur vertreten werden kann; ähnliche Betrachtungen lassen sich auch auf die verschiedenen Hydrate der Polysiliciumsäuren anwenden (2).

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 27; Zeitschr. Chem. 1866, 42; Chem. Centr. 1866, 129. — (2) Schiff schlägt für die Polysiliciumverbindungen die folgende Nomenclatur vor, in welcher die Bezeichnung Hydrat sich auf $H_2\Theta$ bezieht. Es ist : $SiH_4\Theta_4$ = Monosilicium-Dihydrat; $Si_2H_6\Theta_7$ = Disilicium-Trihydrat; $Si_2H_5\Theta_6Cl$ = Trihydro-Disilicium-Monochlorür; $Si_4H_7\Theta_{10}Cl_3$ = Penthydro-Tetrasilicium-Trichlorür; $Si_3\Theta_2Cl_8$ = Tetrahydro-Trisilicium-Octochlorür. Vgl. auch Jahresbericht f. 1864, 17.

Schiff zeigt, wie die Zusammensetzung einiger wohlcharacterisirten Mineralspecies unter der Annahme solcher Chlor- oder Fluorhydrine sich durch einfache Formeln ausdrücken läfst. Es ist z. B. (AlΘ′ als einäquivalentige Gruppe gesetzt) : Silicium-Chlorhydrine, -Fluorhydrine und analoge Verbindungen.



Eben so lassen sich in der glasartigen Masse, welche bei dem Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Fluorkalium ohne alle Gas- oder Dampfentwickelung entsteht (1), die den Hydraten



entsprechenden Fluorhydrine

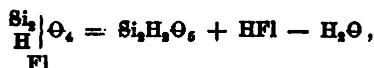


annehmen. Aehnliche Derivate sind auch bei der Titansäure, Zinnsäure, Wolfram- und Molybdänsäure und überhaupt allen denjenigen Säuren vorauszusetzen, welche leicht in Verbindungen von höherer Condensation eingehen (2). Insbesondere können die Producte der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Siliciumchlorid (3) und Zinnchlorid (4) als Abkömmlinge der Säuren $Si_8H_8S_{10}$ und $Sn_8H_8S_{10}$ und den Formeln $Si_8S_2Cl_8$ und SnS_2Cl_8 entsprechend betrachtet werden. Die Siliciumverbindung entsteht z. B. nach der Gleichung : $3\,SiCl_4 + 2\,H_2S = Si_3S_2Cl_8 + 4\,HCl$. Analoge Fluorverbindungen durch Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Fluorsilicium zu erhalten, ist Schiff im Verein mit Becchi nicht gelungen, da beide Verbindungen selbst bei höherer Temperatur nicht auf einander reagiren.

(1) Schmelzendes Fluorkalium löst nach Schiff etwa sein gleiches Gewicht Kieselsäure. — (2) Jahresber. f. 1863, 119. — (3) Jahresber. f. 1847/48, 401. — (4) L. Gmelin's Handbuch (4. Aufl.) III, 85.

Silicium-Chlorhydrine, -Fluorhydrine und analoge Verbindungen.

Die weiſse Substanz, welche beim Zusammentreffen von Fluorsilicium mit Wasserdämpfen entsteht und gewöhnlich als Kieselsäure betrachtet wird, enthält nach einer von H. Schiff (1) angeführten Untersuchung Landolt's Fluor als wesentlichen Bestandtheil. Bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser ausgewaschen und bei 130° getrocknet ergab dieselbe 85,5 bis 86,5 pC. Kieselsäure und 12 pC. Fluor; nach dem Austrocknen bei 130° vor dem Gebläse geglüht (wobei Wasserdampf, Fluorsilicium und sauer reagirende Gase entweichen) wurden 94,2 bis 94,6 pC. Kieselsäure und 3,06 pC. Fluor gefunden. Durch Erhitzen mit Fluorammonium wird die ursprüngliche Substanz vollständig verflüchtigt. Landolt vermuthet, daſs dieselbe aus Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff besteht, wonach sich 79,6 pC. Kieselsäure und 15,1 pC. Kieselfluorwasserstoff ergeben, aus welchen Zahlen sich eine wahrscheinliche Formel nicht ableiten läſst. Schiff (2) betrachtet diese Substanz, den oben S. 194 gegebenen Entwickelungen gemäſs, als Monohydro-disilicium-monofluorür :



$$\left.\begin{matrix}Si_2\\H\\Fl\end{matrix}\right\}\Theta_4 = Si_2H_2\Theta_5 + HFl - H_2\Theta,$$

welches aus Fluorsilicium nach der Gleichung : $5SiFl_4 + 4H_2\Theta = Si_2H\Theta_4Fl + 3SiH_2Fl_6 + HFl$ entsteht, dem sich jedoch in Folge einer secundären Reaction etwa 1 Molecül Kieselsäure $Si\Theta_2$ auf 8 Molecüle des Fluorürs beimischt, entsprechend dem analytischen Ergebniſs $Si\Theta_2$ 86,4 pC.; Fl 8 pC. Beim Glühen zerfällt die Verbindung, unter Zurücklassung von Monohydro-octosilicium-monofluorür nach der Gleichung : $8\,Si_2H\Theta_4Fl + Si\Theta_2 = 2\,Si_8H\Theta_{16}Fl + SiFl_4 + 2\,H_2\Theta + 2\,HFl$.

(1) Aus Verhandlungen der rheinischen naturforschenden Gesellschaft zu Bonn, XX. Band, in der S. 194 angeführten Abhandlung. — (2) Ebendaselbst.

Nach C. Marignac (1) erfordert 1 Th. Kaliumtitanfluorid 2 KFl, ŦiFl$_4$ zur Lösung : | Titan. Kaliumtitanfluorid.

bei	0°	3°	6°	10°	14°	20°
	177	150	129	110	96	78 Th. Wasser.

C. Marignac (2) fand bei der Untersuchung von vollkommen reinem Kaliumtantalfluorid das Verhältniſs des Fluors im Fluorkalium zu dem des Tantalfluorids = 2 : 5. Er legt daher diesem Doppelsalz die Formel 2 KFl, ŦaFl$_5$ und der Tantalsäure die Formel Ŧa$_2$Θ$_5$ bei. | Tantal. Kaliumtantalfluorid.

H. Caron (3) hat in einem Zinnerz, das gegenwärtig zu Montebras (Creuse) verarbeitet wird, einen Gehalt an Niob- und wahrscheinlich an Tantalsäure nachgewiesen. Er erhielt diese Säuren, indem Er die Schlacke, welche nach dem Ausschmelzen des Erzes mit 25 pC. Kohle und 15 pC. Soda zurückbleibt, mit Salzsäure extrahirte, den Rückstand in einer Mischung von Schwefelsäure und Fluſssäure auflöste, die verdünnte und filtrirte Lösung zur Abscheidung des Fluorsiliciums verdampfte und die concentrirte Flüssigkeit mit vielem Wasser zum Kochen erhitzte. Der hierdurch gefällte, noch zinn- und eisen-, mangan- und vielleicht wolframhaltige Niederschlag wurde durch successive Behandlung mit Schwefelammonium und verdünnter Salzsäure gereinigt. Die Säuren lassen sich auch unmittelbar aus dem Erze (durch längeres Glühen desselben mit 25 pC. Kohle, Ausziehen mit kochender Salzsäure, Glühen des gewaschenen und getrockneten Rückstandes im Chlorstrom und Zersetzung der erhaltenen flüchtigen Chloride mit Wasser) gewinnen und in der angegebenen Weise reinigen. Der Gehalt an denselben betrug durchschnittlich 2 bis 3, zuweilen 5 pC. des Erzes. Die Tantalsäure wurde nach den Eigenschaften der Fluorkaliumverbindung erschlossen, nicht aber rein abgeschieden. | Niobium. Niobsäure.

(1) N. Arch. ph. nat. XXV, 22. — (2) N. Arch. ph. nat. XXIII, 177. — (3) Compt. rend. LXI, 1064; Instit 1865, 395; Zeitschr. Chem. 1865, 747; Chem. Centr. 1866, 174; Phil. Mag. [4] XXXI, 142.

Niobsäure.

Bekanntlich hatte H. Rose im Columbit von Bodenmais ursprünglich (1844) zwei Säuren mit verschiedenem metallischem Radical, die Niobsäure und Pelopsäure, angenommen, später aber (1853) beide Säuren als Verbindungen eines und desselben Metalls betrachtet und demgemäfs die vermeintlich sauerstoffreichere frühere Pelopsäure als Niobsäure, die frühere Niobsäure aber als Unterniobsäure, das gelbe flüchtige frühere Pelopchlorid als Niobchlorid, und das weifse, weniger flüchtige frühere Niobchlorid als Unterniobchlorid bezeichnet. Er legte, für die verwandte Tantalsäure die Formel TaO_2 als die wahrscheinlichste betrachtend, der Niobsäure die Formel NbO_2, der Unterniobsäure die Formel Nb_2O_3 bei. Es entging Rose nicht, dafs ein geringer Sauerstoffgehalt von dem Unterniobchlorid nicht getrennt werden kann, und Seine Bemühungen, die Unterniobsäure durch Oxydation in Niobsäure und diese durch Reduction in Unterniobsäure zu verwandeln, blieben ohne Erfolg (nur einmal war Ihm die letztere Umwandlung scheinbar theilweise gelungen, d. h. ein Gewichtsverlust wurde beobachtet). Hermann fand in Rose's Niobsäure einen bedeutenden Gehalt an Tantalsäure; Er interpretirte die Zusammensetzung der Niobverbindungen in anderer Weise und nahm in dem Yttroilmenit und ähnlichen Mineralien eine neue analoge Säure, die Ilmensäure an. v. Kobell fand endlich in einigen Columbiten die der Niobsäure verwandte Diansäure. Diese trotz umfangreicher Discussionen bis jetzt nicht gehobenen Widersprüche haben mehrere Forscher zu weiteren Untersuchungen veranlafst, deren im Ganzen übereinstimmenden Ergebnisse die bisherige Betrachtungsweise der Niobverbindungen in wesentlichen Punkten berichtigen. — C. Marignac hat zum Ausgangspunkte Seiner reichhaltigen Arbeit (1) nicht wie Rose die Niobchloride, son-

(1) N. Arch. ph. nat. XXIII, 167, 249; XXV, 5; Ann. ch. phys. [4] VIII, 5, 49; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 654; 1866, 109; vor-

dern die gut krystallisirbaren Doppelsalze der Niobfluoride gewählt. Seine allgemeinen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenfassen: Es giebt nur *eine* Säure des Niobs, die Niobsäure Nb_2O_5, welche mit der Rose'schen Unterniobsäure und mit v. Kobell's Diansäure identisch ist, und welcher ein Oxychlorid $NbOCl_3$ (Rose's Unterniobchlorid) und ein Chlorid $NbCl_5$, sowie ein Oxyfluorid $NbOFl_3$ und ein Fluorid $NbFl_5$ entsprechen. Kaliumniobfluorid ist mit Kaliumtantalfluorid isomorph, was zur Annahme der hier gegebenen Formeln berechtigt (vgl. S. 197). Die Rose'sche Niobsäure (frühere Pelopsäure) ist ein Gemenge von Niobsäure und Tantalsäure; das Rose'sche Niobchlorid (aus Niobsäure erhalten) ein Gemenge von Niobchlorid und Tantalchlorid, nur das von Rose aus Unterniobsäure dargestellte gelbe Chlorid ist wirkliches Niobchlorid. Die meisten Columbite enthalten Tantalsäure und kleine Mengen von Titansäure, die meisten Tantalite enthalten auch Niobsäure. — Die Einzelergebnisse von Marignac's Untersuchung sind folgende. *Niobsäure*, Nb_2O_5, wird durch Glühen des Ammoniumnioboxyfluorides oder durch Verdampfen des Kaliumnioboxyfluorides mit Schwefelsäure, Auslaugen mit Wasser und Glühen rein erhalten. Die aus den verschiedensten Mineralien auf diesem Wege dargestellte Säure zeigte sich stets in allen Eigenschaften übereinstimmend; insbesondere fand Marignac in dem spec. Gew. derselben nicht die bedeutenden, von Rose für die Unterniobsäure beobachteten Schwankungen (5,2 bis 6,5); es betrug dasselbe für Säure, die nochmals mit schwefels. Kali geschmolzen, ausgewaschen und geglüht war, 4,37 bis 4,46; für die durch längeres Glühen von Ammoniumnioboxyfluorid erhaltene 4,51 bis 4,53. Niobsäure.

läufige Anzeige in Compt. rend. LX, 234, 1865; Instit. 1865, 220; Bull. soc. chim. [2] III, 371; V, 119; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 49; CXXXVI, 295; J. pr. Chem. XCIV, 304; Zeitschr. Chem. 1865, 264; Phil. Mag. [4] XXX, 445; Resumé der Resultate Sill. Am. J. [2] XLI, 111.

Niobsäure. Es gelang nicht, durch Schmelzen des niobs. Kali's mit salpeters. Kali oder mit Cyankalium eine Säure von höherem oder niedrigerem Sauerstoffgehalt darzustellen. Die von v. Kobell als characteristisch für Niobsäure (Diansäure) beschriebene und mehrfach erörterte Reaction (1) wird nach Marignac immer erhalten, wenn man das frisch gefällte Niobsäurehydrat mit concentrirter Salzsäure kocht, das Gemenge filtrirt, die fast vollständig auf dem Filtrum zurückbleibende (durch die Einwirkung der Salzsäure aufgeschlossene) Niobsäure in Wasser löst und diese Lösung mit Zink in Berührung bringt. Sie färbt sich allmälig intensiv blau und trübt sich erst bei längerer Einwirkung des Zinks durch die Abscheidung von blauem Nioboxyd. Die von der Niobsäure abfiltrirte Salzsäure hält nur sehr geringe Mengen derselben in Lösung und nimmt durch Zink eine braune Färbung an, auf welche später oder bei Zusatz von Ammoniak die Abscheidung von braunem Nioboxyd folgt. — Zu einer auch nur annähernden Scheidung der Niobsäure von der Tantalsäure findet Marignac die von Rose und Hermann beschriebenen Methoden durchaus ungenügend. Bessere, obwohl ebenfalls nicht völlig genaue Resultate erhielt Er durch Ueberführung der beiden Säuren in die Fluorkaliumverbindungen. Kaliumtantalfluorid erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 151 bis 157 Th. mit Flufssäure angesäuertes Wasser zur Lösung (die Lösung in reinem Wasser trübt sich nach einiger Zeit), Kaliumnioboxyfluorid dagegen nur 12,5 bis 13 Th. In kochendem Wasser sind beide leichter löslich und krystallisiren beim Erkalten, die Tantalverbindung in feinen, leicht auszuwaschenden wasserfreien Nadeln, die nach dem Trocknen keinen Zusammenhang zeigen, die Niobverbindung in dünnen Lamellen, die nach dem Auswaschen und Trocknen zu einer talkartigen Masse von Perlmutterglanz vereinigt

(1) Jahresber. f. 1860, 150; f. 1861, 210 ff.

Niobsäure.

sind. Die Reinheit des Kaliumtantalfluorides läfst sich mittelst Gallustinctur prüfen, welche die Lösung desselben schwefelgelb, die des Kaliumnioboxyfluorides rothgelb fällt (1). Das Scheidungsverfahren ist demnach folgendes: Das fein gepulverte Mineral wird mit dem 5 bis 6fachen Gewicht sauren schwefels. Kali's aufgeschlossen (bei kleineren Mengen genügt die dreifache Menge; in diesem Falle ist der unangegriffene Rest nochmals in gleicher Weise zu behandeln), die ausgewaschene Säure geglüht und gewogen, abermals mit saurem schwefels. Kali geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und in Flufssäure gelöst. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird mit wenig Fluorwasserstoff-Fluorkalium versetzt (0,25 Grm. für je 1 Grm. der Säuren), wenn keine Krystallbildung stattfindet, auf ein geringeres Volum (etwa 7 CC. für 1 Grm. der Säuren) verdampft, das alsdann abgeschiedene Kaliumtantalfluorid gesammelt und ausgewaschen, bis das Filtrat die Reaction der Niobsäure nicht mehr giebt. Indem man das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat in gleicher Weise und mit den in der Abhandlung näher beschriebenen Cautelen weiter behandelt, gelingt die Scheidung annähernd vollständig. Dem zuletzt krystallisirenden Kaliumnioboxyfluorid ist in Folge des Titansäuregehaltes der Columbite eine kleine, etwa 1 bis 2 pC. betragende Menge Kaliumtitanfluorid beigemischt, welches sich durch Umkrystallisiren theilweise trennen läfst; eine befriedigende Scheidungsmethode der Titansäure und Niobsäure wurde nicht aufgefunden. Marignac hat mittelst dieser Methode im Columbit von Grönland (spec. Gew. 5,36) nur Niobsäure, im Columbit von Haddam (spec. Gew. 5,85) neben Niobsäure etwa 10 pC. Tantalsäure, im Columbit von Bodenmais, identisch mit jenem, welcher zu Rose's ersten Versuchen gedient hatte (spec. Gew. 6,06), annähernd 45,7 pC.

(1) Diese Reaction wurde von Rose angegeben (Berzelius' Jahresber. XXV, 159).

Niobsäure.

Niobsäure und 35,4 pC. Tantalsäure gefunden. Er vermuthet hiernach, dafs der von Rose später angewandte Columbit (spec. Gew. 6,39) mindestens eben so viel Tantalsäure als Niobsäure enthalten habe (vgl. den mineralogischen Theil dieses Berichtes).

Niobs. Kali, (A) $4 K_2\Theta, 3 Nb_2\Theta_5 + 4 H_2\Theta + (12 H_2\Theta)$ (1), krystallisirt den bisherigen Angaben entgegen mit Leichtigkeit beim Verdampfen der Lösung im leeren Raume in grofsen monoklinometrischen Prismen von der Combination $\infty P . (\infty P \infty) . (2 P \infty) . 0 P . + P$. Neigung von $\infty P : \infty P = 109^{0}20'$; $0 P : \infty P = 94^{0}30'$; $0 P : + P = 136^{0}6'$; $0 P : (2 P \infty) = 132^{0}10'$. Schmilzt über 100° erhitzt und wird in höherer Temperatur wieder fest, indem es sich vorübergehend gelb färbt und seine Löslichkeit verliert. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirt ein zweites (B) von der Formel $8 K_2\Theta, 7 Nb_2\Theta_5 + 9 H_2\Theta + (23 H_2\Theta)$ in rhombischen Octaëdern von der Combination $P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . 0 P$, mit den Neigungen von $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $= 120^{0}40'$; $P : P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 118^{0}0'$; $0 P : P = 134^{0}20'$; beim Umkrystallisiren wird es unverändert wieder erhalten. Versetzt man die Lösung eines der vorhergehenden Salze mit überschüssiger Kalilauge, so erhält man durch langsame Verdunstung ein drittes Salz (C) von der Formel $3 K_2\Theta, 2 Nb_2\Theta_5 + 6 H_2\Theta + (7 H_2\Theta)$ in leicht verwitternden Krystallen vom Habitus rhombischer Octaëder. Enthielt die Kalilauge Natron, so wird zugleich ein pulveriger Niederschlag von der Formel $3 K_2\Theta, Na_2\Theta, 3 Nb_2\Theta_5 + 9 H_2\Theta$ gefällt, der in Wasser wenig, in der alkalischen Flüssigkeit aber nicht löslich ist. Erhitzt man eine Lösung von Kaliumnioboxyfluorid mit doppelt-kohlens. Kali, so wird fast die ganze Menge der Niobsäure als saures Kalisalz (D) von der Formel $K_2\Theta, 3 Nb_2\Theta_5 + 5 H_2\Theta$

(1) Das in Klammern eingeschlossene Wasser entweicht bei 100°.

abgeschieden, das einen leichten, pulverigen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag bildet. — Die Natronsalze der Niobsäure wurden nur als pulverige krystallinische, durch Waschen mit Wasser veränderliche Niederschläge erhalten. — *Kaliumnioboxyfluoride.* Eine mit Fluorkalium gemischte Lösung von Niobsäurehydrat in Flufssäure liefert unter verschiedenen Bedingungen eine Reihe von Nioboxyfluoridverbindungen (Kaliumniobfluorid krystallisirt nur bei Gegenwart von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure), von welchen Marignac fünf im krystallisirten Zustand erhielt. Eines derselben ist beständig, die übrigen gehen beim Umkrystallisiren wieder in dieses normale Salz über. Alle diese Salze sind in einer gesättigten Lösung von Fluorkalium unlöslich, in Wasser leichter in der Wärme als in der Kälte löslich; aus der völlig klaren Lösung (Trübung beim Erkalten, wie sie Rose beobachtet hat, rührt nach Marignac's Vermuthung von einem Tantalgehalt her) fällt Ammoniak kalihaltige Niobsäure. Durch Abdampfen mit Schwefelsäure werden sie zerlegt, worauf bei der Behandlung mit Wasser die Niobsäure im unlöslichen und leicht auszuwaschenden Zustande zurückbleibt und die Gesammtmenge des Alkali's in Lösung geht. Dieses Verhalten hat Marignac zu ihrer Analyse benutzt; der Fluorgehalt liefs sich (nach der Abscheidung der Niobsäure aus der wässerigen Lösung durch Ammoniak) nur annähernd bestimmen. Die einzelnen Salze sind die folgenden. *A. Blätteriges oder normales Kaliumnioboxyfluorid,* $2KFl, NbOFl_3 + H_2O$, scheidet sich aus wässerigen Lösungen in sehr dünnen Blättchen ab, so dafs mäfsig concentrirte Lösungen beim Erkalten zur Gallerte erstarren. Bei Gegenwart von wenig freier Fluorwasserstoffsäure krystallisirt es in rhomboïdalen Tafeln des monoklinometrischen Systems, an welchen die Flächen $\infty P . 0P . \infty P\infty . + P\infty . + 3P$, zuweilen auch $+P$ und $+ {}^3/_2 P$ in Combination beobachtet wurden. Neigung von $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 92°0′; $0P : + P\infty$

Niobsäure.

Niobsäure. $= 51^\circ 26'$; $+ 3P : + 3P = 90^\circ 10'$; $+ 3P : + P\infty = 126^\circ 34'$. Es ist demnach mit Kaliumtitanfluorid und Kaliumwolframoxyfluorid isomorph. Es verliert seinen Wassergehalt schon bei 100° fast vollständig und wird bei 200° noch nicht zersetzt. In heifsem Wasser ist es sehr leicht löslich, von kaltem (17° bis 21°) erfordert es 12,5 bis 13 Th., bei Gegenwart von freier Flufssäure etwas weniger. *B. Würfelförmiges Kaliumnioboxyfluorid*, $3 KFl, NbOFl_3$, krystallisirt aus Lösungen, welche überschüssiges Fluorkalium enthalten, in würfelähnlichen Gestalten, die nicht dem regulären System angehören und bei dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder das Salz A liefern. *C. Nadelförmiges Kaliumnioboxyfluorid*, $3 KFl, NbOFl_3$, HFl, wird aus Lösungen, die überschüssige Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium enthalten, in feinen Nadeln oder bei langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten monoklinometrischen Prismen von der Combination $+P . -P . \infty P . \infty P\infty . 0P$ erhalten; zuweilen sind dieselben nach $\infty P\infty$ zu Zwillingen vom Habitus rhombischer Octaëder verwachsen. Neigung von $\infty P : \infty P = 115^\circ 50'$; $-P : -P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 138^\circ 50'$; $+P : +P$ daselbst $= 136^\circ 34'$; $\infty P : -P = 134^\circ 8'$. Das Salz verändert sich bei 100° nicht; bis zum Schmelzen erhitzt geht es in die wasserfreie Verbindung $3 KFl, NbOFl_3$ über. Wird der Lösung von Niobsäure in Flufssäure eine ungenügende Menge von Fluorkalium zugesetzt, so krystallisirt zuerst das Salz A, später aber ein neues Salz D, das *hexagonale Kaliumnioboxyfluorid*, $5 KFl, 3 NbOFl_3 + H_2O$, in scheinbar hexagonalen monoklinometrischen, meist verwachsenen und undeutlich ausgebildeten Prismen. Hat sich in der Mutterlauge dieses Salzes ein Ueberschufs von Niobfluorid angehäuft, so krystallisirt endlich *E. Triklinometrisches Kaliumnioboxyfluorid*, $4 KFl, 3 NbOFl_3 + 2 H_2O$, in durchwachsenen scheinbar rectangulären Prismen. — *Kaliumniobfluorid*, $2 KFl, NbFl_5$, wird durch Auflösen des blätterigen Kaliumnioboxyfluorides (A) in Flufssäure in

der Wärme erhalten. Es krystallisirt bei der Abkühlung in nadelförmigen, mit Kaliumtantalfluorid isomorphen Krystallen des rhombischen Systems von der Combination $\infty P . \infty \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$. Es ist $\infty P : \infty P = 112^0 30'$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 124^0$; $\infty P \infty : \bar{P} \infty = 115^0 10'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 120^0 30'$. Für sich erhitzt entwickeln die Krystalle bei Luftzutritt Fluorwasserstoff, mit überschüssigem Bleioxyd lassen sie sich ohne Gewichtsverlust in der Rothglühhitze zusammenschmelzen. Ihre heifs bereitete wässerige Lösung giebt beim Erkalten eine Krystallisation von blätterigem Kaliumnioboxyfluorid (A) und eine sehr saure Mutterlauge. — *Natriumnioboxyfluorid* und *Natriumniobfluorid* erhielt Marignac nur in krystallinischen Krusten, die Gemenge zu sein schienen. Die zahlreichen, von Marignac nicht sämmtlich untersuchten Ammoniumnioboxyfluoride werden wie die Kaliumsalze erhalten; beim Umkrystallisiren gehen sie ebenfalls meistens in ein und dasselbe blätterige Salz über. *A. Blätteriges Ammoniumnioboxyfluorid*, $2 NH_4Fl, NbOFl_3$, ist mit dem entsprechenden Kaliumsalz nicht isomorph und viel löslicher als dieses; die dem rhombischen System angehörenden Krystalle zeigen die Combination $\bar{P} \infty . {}^1/_3 \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . {}^1/_2 \breve{P} \infty . 0P$ und sind durch Vorherrschen der basischen Endfläche tafelförmig ausgebildet. Es ist $0P : \bar{P} \infty = 112^0 35'$; $0P : {}^1/_3 \bar{P} \infty = 141^0 30'$; $0P : \breve{P} \infty = 134^0 50'$; $\bar{P} \infty : \breve{P} \infty = 105^0 40'$. Das Salz läfst sich ohne Gewichtsverlust bis 180^0 erhitzen. *B. Würfelförmiges Ammoniumnioboxyfluorid*, $3 NH_4Fl, NbOFl_3$, krystallisirt wie das basische Ammoniumzirkonfluorid in Würfeln oder Cubooctaëdern. *C. Hexagonales Ammoniumnioboxyfluorid*, $5 NH_4Fl, 3 NbOFl_3 + H_2O$, krystallisirt aus Lösungen, die überschüssiges Niobfluorid enthalten, in kurzen hexagonalen Prismen, die durch eine sehr stumpfe Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt sind. *D. Rectanguläres Ammoniumnioboxyfluorid*, $NH_4Fl, NbOFl_3$, wird aus der Mutterlauge des vorhergehenden Salzes in vierseitigen, aus mehreren Individuen verwachsenen Prismen von nicht genau bestimmbarer Kry-

Niobsäure. stallform erhalten. Die Darstellung des reinen *Ammoniumniobfluorides* gelang Marignac nicht; eine in der Wärme bereitete Lösung des blätterigen Ammoniumsalzes (A) in überschüssiger Flufssäure lieferte beim Erkalten ein in Warzen krystallisirtes Doppelsalz von der Formel $2\,NH_4Fl$, $NbFl_5 + NH_4Fl, NbΘFl_3$. *Zinknioboxyfluorid*, $ZnFl_2, NbΘFl_3 + 6\,H_2Θ$ krystallisirt im hexagonalen System, entweder in nadelförmigen Prismen oder in scheinbaren Dodekaëdern, an welchen das Prisma mit dem Grundrhomboëder und einem untergeordneten spitzeren Rhomboëder beobachtet wurden (es ist R : R in den Endkanten = 127°6′; R : ∞P = 116°25′). Das Salz ist demnach mit der Fluorzinn-, Fluorsilicium- und Fluortitanverbindung des Zinks isomorph. *Kupfernioboxyfluorid*, $CuFl_2, NbΘFl_3 + 4\,H_2Θ$, krystallisirt aus sehr concentrirten Lösungen in blauen glänzenden flachen Octaëdern des monoklinometrischen Systems, von der Combination +P . −P . ∞P . (∞P∞) . 0P. Neigung von ∞P : ∞P = 106°50′; ∞P : (∞P∞) = 126°30′; 0P : −P = 142°20′; 0P : ∞P = 100°40′. Die Krystalle sind hygroscopisch und sehr leicht löslich. Kupfer- und Zinkverbindungen von anderer Zusammensetzung konnte Marignac nicht erhalten. Derselbe hebt schliefslich hervor, dafs der (mit wenigen Ausnahmen) vollkommene Isomorphismus aller dieser Salze mit den entsprechenden Fluortitan-, Fluorwolfram- und Fluoroxywolframverbindungen über ihre Constitution keinen Zweifel läfst und zugleich die isomorphe Vertretbarkeit des Fluors (Fl) durch Sauerstoff (Θ) bestätigt. Die Fluoroxyniobverbindungen sind, wie der Vergleich der Formeln der folgenden isomorphen Salze zeigt, intermediär zwischen den Fluortitan- und den Fluoroxywolframverbindungen :

Kalisalze	$K_2TiFl_6, H_2Θ$;	$K_2NbFl_5Θ, H_2Θ$;	$K_2WFl_4Θ_2, H_2Θ$.
Kupfersalze	$CuTiFl_6, 4\,H_2Θ$;	$CuNbFl_5Θ, 4\,H_2Θ$;	$CuWFl_4Θ_2, 4\,H_2Θ$.

Das Atomgewicht des Niobiums Nb (= Nb_2) fand Marignac durch die Analyse des Kaliumnioboxyfluorides = 94 (H = 1), welche Zahl jedoch wegen eines spurweisen Ge-

haltes dieses Salzes an Kaliumtitanfluorid nur als eine annähernde zu betrachten ist. Niobsäure.

C. W. Blomstrand ist bezüglich der Chloride und Säuren des Niobs unabhängig von Marignac und früher als dieser Forscher im Wesentlichen zu denselben Resultaten gelangt, die wir im Folgenden nach Seiner vorläufigen Mittheilung (1) zusammenfassen. Es giebt nur zwei Tantalmetalle im engeren Sinne, das Tantal und das Niobium, welchen sich das Titan als drittes Glied einer natürlichen Gruppe 2 oder 4werthiger Elemente anschliefst; Dianium und Ilmenium existiren nicht. Niobium unterscheidet sich vom Tantal besonders dadurch, dafs es unter denselben Bedingungen, unter welchen das Tantal reines Tantalchlorid, $TaCl_2$, liefert, neben gelbem Niobchlorid, $NbCl_2$, ein weifses Oxychlorid von der wahrscheinlichen Formel $Nb_4Cl_5O_3$, bildet. Letzteres ist Rose's Unterniobchlorid; es zerfällt direct in Niobsäure und gelbes Niobchlorid, wenn es in einem indifferenten Gase heftig geglüht wird. Reines Niobchlorid wird durch Wasserstoff in der Glühhitze zu spiegelndem stahlgrauem Metall reducirt. Das aus tantalsäurehaltigen Niobiten dargestellte gelbe Chlorid ist ein Gemenge von Tantal- und Niobchlorid und giebt bei der Zersetzung mit Wasser die Rose'sche Niob- (frühere Pelop-)säure. Nioboxychlorid und Niobchlorid geben bei dieser Zersetzung Niobsäure NbO_2, welche in den Niobiten von Grönland im reinen Zustand vorkommt. Reine Niobsäure des verschiedensten Ursprung zeichnet sich nach Blomstrand durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie durch Zink und Salzsäure zu einem schwarzen, durch Zinn (oder Kupfer) und Salzsäure zu einem schön blauen, mehr oder weniger in Säuren löslichen Oxyd

(1) Aus Oefversigt af Akad. Förh. 1864, XXI, 541 in J. pr. Chem. XCVII, 37; in kürzerer Fassung Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 198; Zeitschr. Chem. 1865, 543; N. Arch. ph. nat. XXIII, 326.

Niobsäure. reducirt wird (vgl. S. 200). Tantalsäure theilt diese Reducirbarkeit nicht und in Gemischen der beiden Säuren tritt die Niobreaction um so unbestimmter auf, je mehr Tantalsäure dieselben enthalten. Das Atomgewicht des Niobiums (Nb) glaubt Blomstrand nach vorläufigen Versuchen (auf H = 1 bezogen) als in der Nähe von 40 liegend annehmen zu können. Derselbe hat an die auszugsweise Darlegung (1) Seiner Resultate kritische Bemerkungen über die von Marignac vorgeschlagenen Formeln geknüpft, welche Er später (2), nach genommener Einsicht von Marignac's vollständiger Abhandlung, wieder zurücknahm. Doch erscheint Ihm die Annahme des Isomorphismus von Fluor (Fl) mit Sauerstoff (Θ) bedenklich.

v. Kobell (3) hat darauf aufmerksam gemacht, daſs die Resultate von Marignac's Untersuchung (S. 198) die Eigenthümlichkeit der Diansäure (4) bestätigen, sofern diese mit der reinen tantalsäurefreien Niobsäure identisch und von der Rose'schen Säure verschieden ist. Daſs sie kein eigenthümliches Metall enthält, giebt v. Kobell daher jetzt zu, obschon Er den Namen Diansäure beibehalten wünscht. Bei der Prüfung der Columbitkrystalle von Bodenmais hat v. Kobell jetzt auch solche mit reiner Niobsäure (Dianite) aufgefunden. Sie haben das spec. Gew. 5,74 und geben ein röthlichbraunes Pulver, während das der (tantal- und niobsäurehaltigen) Niobite gewöhnlich schwärzlich ist. Er vermuthet hiernach, daſs auch Rose, der bei Seinen Versuchen bezüglich der Diansäure die blaue Färbung in manchen Fällen erhielt, in anderen nicht, theilweise solche Dianite benutzt habe. Unerklärt bleibt es, daſs eine Mischung von reiner Tantalsäure und reiner Niobsäure mit Zinn und Salzsäure ein blaues oder grünes

(1) Compt. rend. LXI, 337; Instit. 1864, 282. — (2) Compt. rend. LIX, 852. — (3) J. pr Chem. XCIV, 433; XCVI, 249; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 299. — (4) Jahresber. f. 1860, 150, 781; f. 1861, 209 ff.

Filtrat liefert, während die tantalhaltige Säure des Niobits von Bodenmais bei gleicher Behandlung keine gefärbte Flüssigkeit giebt und überhaupt nur wenig löslich ist. Niobsäure.

Auch R. Hermann (1) hat über die Tantalmetalle Untersuchungen veröffentlicht, durch welche Er die Existenz des Ilmeniums und der Ilmensäure, die Er früher behauptet hatte (2), später aber wieder fallen liefs (3), auf's Neue darzuthun sucht. Tantal, Niobium und Ilmenium, sowie die denselben entsprechenden Säuren, für welche Hermann die Berzelius'sche Formel der Tantalsäure als typische wählt, unterscheiden sich nach Ihm zunächst durch ihr spec. Gewicht. Es beträgt dasselbe für

Tantal	Niobium	Ilmenium	Tantalsäure	Niobsäure	Ilmensäure
Ta	Nb	Il	Ta_2O_3	Nb_2O_3	Il_2O_3
10,78	6,27 bis 6,67	3,63	7,00	5,00	3,81.

Niobsäure (niobige Säure nach Hermann) giebt ferner mit Phosphorsalz in der äufseren Flamme ein farbloses Glas, das in der inneren bei starker Sättigung und langem Blasen braun, beim Umschmelzen mit mehr Niobsäure braun oder blau wird; Ilmensäure giebt in der äufseren Flamme heifs ein goldgelbes, kalt ein farbloses Glas, das sich in der inneren leicht braun, nie aber blau oder violett färbt. Ilmensäure löst sich in der Kälte leicht in Salzsäure zu einer goldgelben Flüssigkeit; die nur in der Wärme zu erhaltende Lösung der Niobsäure ist farblos. Fällt man die beiden Säuren aus ihrer salzs. Lösung durch schwefels. Kali, so löst sich das gefällte B Sulfat der Ilmensäure in verdünnter Salzsäure, während das B Sulfat der Niobsäure darin unlöslich ist; auf dieses Verhalten gründet Hermann die Scheidung der beiden Säuren. Derselbe erörtert ferner eingehend die von Ihm zur Abscheidung der

(1) J. pr. Chem. XCV, 65; Zeitschr. Chem. 1865, 659; das auf die Atomgewichte des Niobiums und Ilmeniums Bezügliche auch Zeitschr. anal. Chem. IV, 268. — (2) J. pr. Chem. XXXVIII, 91, 119; Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 404, 1208; f. 1855, 371. — (3) Jahresber. f. 1856, 371.

Niobsäure. Tantalsäure und zur Reindarstellung der Niob- und Ilmensäure befolgten Methoden, Seine Versuche zur Feststellung ihres Atomgewichtes (es wurde gefunden Nb = 52,80; Il = 52,37, wenn H = 1) und die Zusammensetzung des in verschiedenen Columbiten enthaltenen Säuregemenges; Er beschreibt endlich, nebst dem metallischen Ilmenium, eine Reihe von Verbindungen desselben. Wir heben hier nur hervor, dafs nach Seiner Annahme alle aus Niobmineralien erhaltenen Säuren, deren spec. Gew. beträchtlich über 5,0 liegt, neben den anderen Säuren auch Tantalsäure, und diejenigen, bei welchen dasselbe erheblich niedriger als 5,0 ist, Ilmensäure enthalten (1), müssen aber um so mehr darauf verzichten, die umfangreiche Abhandlung im Auszug wiederzugeben, als Marignac (2) bei der Wiederholung von Hermann's Versuchen Dessen Methode zur Abscheidung der Tantalsäure durchaus ungenügend gefunden hat und zu dem Resultat gekommen ist, dafs die Säuren, welchen Hermann die spec. Gew. 5,0 und 3,8 beilegt, Gemenge von Niobsäure mit anderen Substanzen, hauptsächlich Tantalsäure und Titansäure, sind. Die gelbe Färbung, welche die vermeintliche Ilmensäure in Lösung zeigt, schreibt Marignac Verunreinigungen zu, insbesondere einem Eisengehalt.

H. Sainte Claire Deville und Troost (3) haben die Dampfdichte des sogenannten Unterniobchlorides bestimmt. Zur Beseitigung eines Gehaltes an Niobchlorid wurde dasselbe wiederholt im Wasserstoffstrom destillirt und hierauf im Dampfe des siedenden Schwefels und Cad-

(1) Die aus Columbit von Bodenmais (vom spec. Gew. 6,29) erhaltene rohe Säure, deren spec. Gew. 5,71 betrug, fand Hermann aus 31,17 pC. Tantalsäure, 53,19 pC. Niobsäure und 15,64 pC. Ilmensäure bestehend. — (2) N. Arch. ph. nat. XXV, 5; Zeitschr. Chem. 1866, 109. — (3) Compt. rend. LX, 1221; Instit. 1865, 185; Bull. soc. chim. [2] V, 119; N. Arch. ph. nat. XXIII, 222; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 249; Zeitschr. Chem. 1865, 462.

Niobsäure.

miums in Ballons von Glas oder Porcellan erhitzt, die zugeschmolzenen Ballons über ausgekochtem kalihaltigem Wasser geöffnet und nach geschehener Absorption die alkalische Flüssigkeit filtrirt, um die geringe Menge von Unterniobsäure, welche durch die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit entstanden war und ungelöst zurückblieb, in Abzug zu bringen.

Beobachtete Dichte		Berechnete Dichte	
im Schwefeldampf = 440°	im Cadmiumdampf = 860°	für die Formel $Nb_2O_2Cl_6 = 4$ Vol.*)	für die Formel $Nb_2Cl_6 = 4$ Vol.
7,87	7,89	7,5	6,93.

*) $H_2O_2 = 4$ Vol.

Es wurden ferner in dem in der kalischen Flüssigkeit gelösten Antheil bestimmt: Nb 43,2 pC., Cl 48,9 pC., während sich für die Formel $Nb_2O_2Cl_3$: Nb 43,3 pC. und Cl 49,4 pC., für die Formel Nb_2Cl_3 : Nb 46,9 pC. und Cl 53,1 pC. berechnen. Obgleich diese Zahlen die Richtigkeit der von Marignac angenommenen Formel (S. 199) genügend beweisen, haben Deville und Troost doch den Sauerstoffgehalt der Verbindung direct nachgewiesen, indem Sie dieselbe in Dampfform über feinen Magnesiumdraht leiteten. Neben kleinen Mengen eines violettbraunen Niobsubchlorürs bildete sich Chlormagnesium ohne jede Spur von Magnesia; das Magnesium und das Platinschiffchen des Apparates waren mit glänzenden, anscheinend regulären Kryställchen bedeckt, welche sich beim Erhitzen unter Luftzutritt in Unterniobsäure verwandelten. Deville und Troost vermuthen, dafs diese Substanz, die auch bei der Einwirkung von Natrium auf unterniobs. Kali entsteht und sich im Chlorstrom wieder in Unterniobchlorid verwandelt, zum Niob in derselben Beziehung steht, wie das Uranyl zum Uran. — Dieselben Forscher heben in Ihrer Mittheilung noch hervor, dafs die von Ihnen beobachtete Dampfdichte des Niobchlorids, welche 9,6 betrage (1), gleich-

(1) In Deville und Troost's früherer Mittheilung (Compt. rend. LVI, 891 und daraus in Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 274) ist die Dampf-

Niobsäure. falls zu Gunsten der Marignac'schen Formel Nb_2Cl_5 spreche, sofern diese für eine Condensation auf 4 Volume die Dampfdichte 9,4 ergiebt, die aus der Rose'schen Formel $NbCl_2$ für 2 Volume berechnete dagegen 8,2 beträgt. Marignac (1) hat dieses reine, von Deville und Troost dargestellte und zur Bestimmung der Dampfdichte benutzte Niobchlorid analysirt und Nb 34,60 bis 34,64 pC., Cl 65,23 bis 65,28 pC. gefunden. Die Berechnung ergiebt für die Formel Nb_2Cl_5 : Nb 34,62 pC.; Cl 65,38 pC., für die Formel $NbCl_2$: Nb 31,36 pC., Cl 68,64 pC. Die aus diesem Chlorid durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Niobsäure lieferte mit Fluorwasserstoff und Fluorkalium ausschliesslich Krystalle von Kaliumnioboxyfluorid (S. 203).

Wolfram. Wolframchloride. H. Debray (2) hat die Dampfdichte des Wolframsuperchlorides und -Monoxychlorides bestimmt und zugleich einige auf die Eigenschaften dieser Verbindungen (3) bezügliche Beobachtungen gesammelt. Die durch einmaliges Erhitzen von metallischem Wolfram im Chlorstrom erhaltene Chlorverbindung ist nach Ihm ein Gemenge der Verbindungen WCl_3 und W_2Cl_5, welches erst durch abermalige Destillation im Chlorstrom und selbst dann nicht ganz vollständig in das Superchlorid WCl_3 übergeht. Es gelang Ihm nicht, ein Product zu erhalten, das mit Kalilauge übergossen nicht noch Wasserstoff (auf 5 Grm. des Chlorides 2 bis 3 CC.) entwickelt hätte; bei der Zersetzung mit Wasser reicht dessen Luftgehalt zur Oxydation kleiner Mengen eines niedrigeren Oxydes hin, das nur einmal

dichte für Niobchlorid = 10,9 und für Tantalchlorid = 9,6 gegeben und wortgetreu in den Jahresber. f. 1863, 17 aufgenommen; eine Berichtigung findet sich in den Compt. rend. nicht. — (1) N. Arch. ph. nat. XXIII, 276; in der S. 198 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. LX, 820; Instit. 1865, 129; Bull. soc. chim. [2] V, 121; N. Arch. ph. nat. XXIII, 119; Zeitschr. Chem. 1865, 406; Chem. Centr. 1865, 605; Phil. Mag. [4] XXX, 255; Chem. News XII, 49. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 227 ff.

destillirte Chlorid wird aber durch Wasser unter theilweiser Bildung von blauem Wolframoxyd zerlegt. Debray schliefst daher, dafs das Superchlorid ähnlich wie das Schwefelsäurehydrat bei der Destillation theilweise zerfällt und dafs das Product keiner einfachen Aequivalentformel entspricht. Die beiden Oxychloride erhielt Derselbe durch Destillation des Superchlorides mit getrockneter Oxalsäure, aber nur das rothe Monoxychlorid $WOCl_2$ vollkommen rein, das Bioxychlorid WO_2Cl dagegen gemengt mit Wolframsäure und Monoxychlorid, in welche dasselbe nach der Gleichung $2WO_2Cl = WOCl_2 + WO_3$ leicht zerfällt. Die beiden Oxychloride lassen sich auch (analog der Bildungsweise des Phosphoroxychlorides aus Phosphorsäure und Superchlorid (1)) durch Erhitzen des Chlorides WCl_3 mit der berechneten Menge von wasserfreier Wolframsäure erhalten, wobei die Verbindung unter Wärmeentwickelung erfolgt. Die Dampfdichte des Superchlorides und des Monoxychlorides bestimmte Debray durch Erhitzen im Dampf des siedenden Quecksilbers und Schwefels, die des Bioxychlorides liefs sich wegen dessen leichter Zersetzbarkeit nicht ermitteln. Es wurde gefunden die Dichte von

Wolfram-chloride.

WCl_3		$WOCl_2$	
im Quecksilberdampf	im Schwefeldampf	im Quecksilberdampf	im Schwefeldampf
11,50	11,86 im Mittel von drei Versuchen	10,74 im Mittel von zwei Versuchen	10,27

Die berechnete Dichte beträgt für eine Condensation

	WCl_3	$WOCl_2$
auf 2 Vol.*)	13,75	11,86
auf 4 Vol.	6,875	5,93

*) H_2O_2 = 4 Vol.

Die beobachtete Dichte weicht demnach von der berechneten erheblich ab. Debray macht darauf aufmerksam, dafs der Persoz'schen Formel (2) des Superchlorides

(1) Jahresber. f. 1853, 395. — (2) Jahresber. f. 1863, 213; f. 1864, 218.

WCl_5 (= $W_{5/3}Cl_6$) für eine Condensation auf 4 Vol. die Dichte 11,46 entspricht und dafs in gleicher Weise die des Monoxychlorides $WO_{5/3}Cl_{10/3}$ = 9,87 ist; das Molecül des letzteren ($W_3O_5Cl_{10}$) würde dann 12 Vol. erfüllen.

Wolframsäure.

Nach P. E. Liesegang (1) wird Wolframsäure durch organische Substanzen (Papier) im Lichte zu blauem Wolframoxyd reducirt (2).

Molybdän. Oxyde desselben.

Rammelsberg (3) hat Untersuchungen über die niederen Oxyde des Molybdäns veröffentlicht. Er bestätigt, dafs bei der Einwirkung von Zink oder Kupfer auf eine salzs. Lösung von Molybdänsäure oder molybdäns. Salzen nicht das von Berzelius angenommene Oxydul (4), dessen Existenz vorläufig nicht erwiesen ist, sondern das Sesquioxyd entsteht (5). Molybdänsäure wird schon durch zwei- bis dreistündiges starkes Rothglühen im Wasserstoffstrom (in einer Platinröhre über der Gasflamme) vollständig zu Metall reducirt. Mit so erhaltenem Metall erhitzt liefert die Molybdänsäure in salzs. Lösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche der mit Zink und Kupfer erhaltenen gleicht, nichts desto weniger aber Molybdänoxyd, MoO_2, enthält, mit einem um so geringeren Antheil von Molybdänsäure, je vollständiger die Einwirkung gewesen ist. In drei Versuchen wurde für die gelöste Oxydationsstufe die Zusammensetzung $2 MoO_3, 3 MoO_2$; $MoO_3, 3 MoO_2$; $MoO_3, 6 MoO_2$ gefunden, bei wiederholter Behandlung mit Molybdän aber die Zusammensetzung des reinen Bioxyds erreicht (das Molybdän wurde als Säure, der Sauerstoffgehalt volumetrisch durch übermangans. Kali bestimmt). Durch Ammoniak wird diese Lösung in Form

(1) Photographisch. Archiv 1865, 152; Chem. Centr. 1865, 943. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl., II, 471. — (3) Berl. Acad. Ber. 1865, 626; Pogg. Ann. CXXVII, 281; J. pr. Chem. XCVII, 174; Zeitschr. Chem. 1866, 212; Chem. Centr. 1866, 279. — (4) L. Gmelin's Handbuch 4. Aufl., II, 491. — (5) Vgl. Jahresber. f. 18$^{47}/_{49}$, 412; f. 1850, 309.

eines leicht veränderlichen Niederschlags (dessen Zusammensetzung zwischen den Formeln MoO_2 und Mo_2O_5 schwankte) vom Aussehen des Eisenoxydhydrates gefällt, während nur sehr kleine Mengen von Molybdänsäure in der Lösung zurückbleiben; das Bioxyd läfst sich demnach nicht als molybdäns. Molybdänoxyd, Mo_2O_3, MoO_3, betrachten. Blaues Molybdänoxyd erhielt Rammelsberg durch Vermischen der braunen Lösung des Bioxydes mit einer solchen von Molybdänsäure in Salzsäure, und Auswaschen des Niederschlages mit einer Mischung von Alkohol und Salmiaklösung. Es besafs nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $Mo_2O_5 + 3HO$. Durch starke Basen zerfällt es, wie die übrigen blauen Oxyde des Molybdäns, in Bioxyd und Molybdänsäure. Bleibt ein Gemisch von Molybdänchlorid und molybdäns. Ammoniak längere Zeit sich selbst überlassen, so bilden sich in dem blauen Niederschlage Krystalle aus, die durch Abwaschen mit Alkohol gereinigt werden können. Sie sind sehr klein, prismatisch, mit brauner Farbe durchsichtig und in Wasser mit gelber Farbe aber unter Abscheidung von Bioxyd löslich; Silbersalze fällen aus der Lösung einen gelben, in Salpetersäure leicht löslichen Niederschlag. Bei Luftabschlufs erhitzt entwickeln diese Krystalle Wasser und Ammoniak und hinterlassen das blaue Oxyd Mo_3O_8. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2[MoO_2, MoO_3] + NH_4O, 2MoO_3 + 9HO$. — Es sind demnach mit Sicherheit jetzt folgende Oxyde des Molybdäns bekannt:

Molybdän. Oxyde desselben.

Sesquioxyd	Mo_2O_3	Blaue Verbindungen	Mo_2O_5
Bioxyd	MoO_2	von Molybdänsäure	Mo_3O_8
Molybdänsäure	MoO_3	mit Bioxyd	Mo_5O_{14}.

Molybdäns. Salze.

Die über die Zusammensetzung der molybdäns. Salze der Alkalien vorliegenden abweichenden Angaben haben M. Delafontaine (1) zu einer Revision dieser Verbin-

(1) N. Arch. ph. nat. XXIII, 5; Bull. soc. chim. [2] IV, 257; Pogg. Ann. CXXVII, 293; J. pr. Chem. XCV, 136; Zeitschr. Chem. 1865, 432; Chem. Centr. 1865, 926.

Molybdäns. Salze.

dungen, soweit sie löslich und krystallisirbar sind, veranlafst, welche zu dem Ergebnifs führte, dafs die krystallisirten sauren molybdäns. Salze, wie die sauren wolframsauren, der allgemeinen Formel 3 RO, 7 MoO_3 entsprechen. Die einzelnen Resultate sind die folgenden. Schmilzt man Molybdänsäure mit 1 Aeq. kohlens. Kali und überläfst man die durch Auslangen erhaltene Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt *neutrales molybdäns. Kali*, KO, MoO_3 + 5HO, in durchsichtigen hexagonalen Prismen mit der basischen Endfläche und untergeordneter sechsseitiger Pyramide, an welchen Marignac die Neigungen P : P in den Endkanten = 131°0'; P : P in den Seitenkanten = 112°10'; 0P : P = 124°0' bestimmte, entsprechend dem Axenverhältnifs der Grundpyramide a : c = 0,7794 : 1. Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren ihren Wassergehalt gegen 100° und schmelzen ohne Zersetzung in der Rothglühhitze, nach dem Erkalten ein farbloses Glas bildend; in Wasser sind sie besonders in der Wärme leicht löslich. *Siebendrittel molybdäns. Kali*, 3KO, 7MoO_3 + 4HO, ist das von Svanberg und Struve (1) als Doppelverbindung des zweifachs. und dreifachs. Salzes beschriebene Salz. Dasselbe bildet sich stets, wenn Molybdänsäure mit kohlens. Kali, selbst im Ueberschufs angewandt, zur Trockne verdampft, der pulverige Rückstand mit der kleinsten Menge heifsen Wassers aufgenommen und die Lösung der Verdunstung überlassen wird. Die kleinen stark gestreiften Krystalle lassen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen, da sie durch Wasser unter Abscheidung des dreifachs. Salzes nach der Gleichung 3KO, 7MoO_3 = 2(KO, 3MoO_3) + KO, MoO_3 zersetzt werden. Sie sind nach Marignac's Bestimmung monoklinometrische Prismen und mit dem gewöhnlichen molybdäns. Ammoniak isomorph. (Annähernde Nei-

(1) Jahresber. f. 18⁴⁷/₄₈, 409.

Molybdäns. Salze.

gung von $\infty P : (\infty P \infty) = 104^0 45'$; $(\infty P \infty) : (2 P \infty) = 112^0 30'$; $\infty P : (2 P \infty) = 115^0 26'$). Das Salz verliert seinen Wassergehalt vor dem Schmelzen, welches unterhalb der Rothglühhitze ohne Zersetzung eintritt. Für das *dreifach-molybdäns. Kali* hat Delafontaine die von Svanberg und Struve gefundene Zusammensetzung (1) bestätigt; die noch säurereicheren unkrystallisirbaren Verbindungen hat Er nicht näher untersucht. — *Neutrales molybdäns. Natron*, $NaO, MoO_3 + 2HO$, wird in derselben Weise wie das Kalisalz, oder durch Sättigen von Molybdänsäure mit kohlens. Natron in perlmutterglänzenden Schuppen oder dünnen rectangulären Tafeln erhalten. Rhomboëder, wie sie von Svanberg und Struve (2) angegeben sind, hat Delafontaine ebensowenig als das von Gentele (3) beschriebene Salz mit 10 Aeq. Wasser beobachtet. *Siebendrittel molybdäns. Natron*, $3NaO, 7MoO_3 + 22HO$, von Zenker (4) als Neunviertels. Salz beschrieben und krystallographisch bestimmt, krystallisirt beim Erkalten einer heifsen, mit Salpetersäure versetzten Auflösung von Molybdänsäure in kohlens. Natron in durchsichtigen wohlausgebildeten Prismen, durch langsame Verdünstung in opaken gröfseren rectangulären Tafeln. Die Krystalle verwittern in trockener Luft ziemlich schnell, verlieren bei 100^0 21 Aeq., bei 200^0 das letzte Aeq. Wasser und lassen sich ebenfalls ohne Zersetzung schmelzen. Bezüglich des neutralen molybdäns. Ammoniaks macht Delafontaine keine Angaben. *Siebendrittel molybdäns. Ammoniak*, $3NH_4O, 7MoO_3 + 4HO$, ist das bekannte gewöhnlich erhaltene, von Marignac (5) und Delffs (6) als zweifachs., von Svanberg und Struve (7) und von Berlin (8) als $^5/_2$

(1) Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 409. — (2) Ebendaselbst, 410. — (3) Jahresber. f. 1860, 160. — (4) Jahresber. f. 1853, 356; vgl. auch Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 410. — (5) Jahresber. f. 1855, 374. — (6) Jahresber. f. 1852, 375. — (7) Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 411. — (8) Jahresber. f. 1850, 307.

Molybdäns. Salze. saures und von Maly (1) als vierfachs. beschriebene Salz. Delafontaine leitet die von Ihm angenommene Zusammensetzung aus dem Isomorphismus mit dem oben angeführten Kalisalz und aus der Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes ab, läfst es aber dahin gestellt, ob Maly nicht ein anderes Salz untersucht habe (2). *Molybdäns. Natronammoniak* erhielt Delafontaine durch Zusatz von Salpetersäure zu einer gemischten Lösung von molybdäns. Natron und Ammoniak in kleinen gestreiften rhombischen oder monoklinometrischen Prismen (Combination $\infty P . 0 P$; Neigung von $\infty P : \infty P = 53^0 0'$; $0 P : \infty P = 90^0$ bis 91^0), für welche Er die Zusammensetzung $2^1/_3 NH_4O$, $^2/_3 NaO)$, $7 MoO_3 + 5 HO$ vermuthet. Bei einer wiederholten Darstellung wurden Krystalle von anderer Form (monoklinometrische (?) Prismen mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 57^0$; $0 P : \infty P = 92^0$) und abweichender, der Formel $2 RO, 5 MoO_3$ sich nähernder aber nicht genau bestimmter Zusammensetzung erhalten. — Die Darstellung einer Kieselmolybdänsäure (durch Kochen des dreifach-molybdäns. Natrons mit Wasser und Kieselsäurehydrat) gelang Delafontaine nicht. Bezüglich der Fluormolybdänverbindungen theilt Er vorläufig mit, dafs Natriummolybdänoxyfluorid mit der correspondirenden

(1) Jahresber. f. 1859, 162. — (2) Rammelsberg erhielt (Pogg. Ann. CXXVII, 298) aus der Mutterlauge des $^7/_3$ molybdäns. Ammoniaks mit 4 Aeq. Wasser kleine durchsichtige monoklinometrische Krystalle eines noch nicht beschriebenen wasserreicheren Salzes von der Formel $3 NH_4O, 7 MoO_3 + 12 HO$, an welchen Er die Combination $+P . -P . \infty P . (P\infty) . \infty P\infty . (\infty P\infty) . + {}^1/_2 P\infty . 0P$ beobachtete. Neigung von $+P : -P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt $= 77^0 40'$; $\infty P : \infty P\infty = 155^0 8'$; $\infty P : (\infty P\infty) = 115^0,29'$; $(P\infty) : (\infty P\infty) = 125^0 34'$; $\infty P\infty : + {}^1/_2 P\infty = 115^0 50'$; $0P : + {}^1/_2 P\infty$ $137^0 35'$; spitzer Axenwinkel $= 78^0 25'$, woraus sich das Axenverhältnifs der Grundform = a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,49775 : 1 : 0,7461 ergiebt. Das Salz ist leichter löslich als das gewöhnliche, geht aber beim Umkrystallisiren in dieses über.

Fluorwolframverbindung isomorph ist und das Zinkmolybdänoxyfluorid in seiner Krystallform nicht mit Fluorwolframzink, sondern mit den Fluorzinn-, Fluortitan- und Fluorzirkonverbindungen des Zinks und Nickels übereinstimmt.

Th. Engelbach (1) hat in einigen plutonischen Gesteinen, insbesondere in den oberhessischen Basalten, im Nephelindolerit des Vogelsbergs und im Trachydolerit von Londorf einen Vanadingehalt nachgewiesen. Basalt von Gießsen ergab bei der Extraction in etwas gröfserem Mafsstabe 0,012 pC. Vanadinsäure. Vanadium.

A. Baumgarten (2) hat in den letzten braunen Sodamutterlaugen von Schöningen Krystallisationen von rothgefärbten regulären Octaëdern (A) beobachtet, welche beim Umkrystallisiren unter Abscheidung von Schwefeleisen farblose Octaëder (B) lieferten; letztere bildeten sich auch in der Sodalauge, wenn diese die rothen Krystalle (3) nicht abschied. Die Zusammensetzung der reineren Krystalle (B) fand Baumgarten der Formel $2(3\,NaO, PO_5) + NaFl + 38\,HO$ entsprechend, einen Theil der Phosphorsäure aber durch Arsensäure (0,49 bis 0,58 pC.) und durch Vanadinsäure (0,89 bis 1,06 pC. der Krystalle) vertreten. Er erhielt bei synthetischen, zur Controlirung dieser Formel und zur Prüfung der Ansicht, dafs diese Verbindungen Doppelsalze von phosphors. Natron und Fluornatrium sind, angestellten Versuchen aus den folgenden Mischungen : I. 36 Grm. phosphors. Natron; 2,1 Grm. reines Fluornatrium; 9 Grm. Natronhydrat und 200 Grm. Wasser; — II. 36 Grm. phosphors. Natron und 4,2 Grm. Fluornatrium mit ebensoviel Natron und Wasser wie in I.; — III. 25 Grm. Fluornatrium in gesättigter Lösung mit 15 Grm. phosphors. Natron und etwas Natronlauge, Vanadinsäure.

(1) In der S. 169 angeführten Notiz. — (2) Aus Dessen Inauguraldissertation, Göttingen 1865, auszugsweise in Zeitschr. Chem. 1865, 605; Chem. Centr. 1866, 867. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 185 und diesen Bericht S. 164.

Vanadinsäure. die in einer Platinschale gekocht und hierauf filtrirt wurden, octaëdrische Krystalle, von welchen die aus I. und II. entstandenen nach der Formel $2(3NaO, PO_5) + NaFl + 38HO$, also mit Salz (B) übereinstimmend, die aus III. nach der Formel $2(3NaO, PO_5) + NaFl + 44HO$ zusammengesetzt waren; das von Briegleb (1) beschriebene Salz beobachtete Er nicht. Wurde den aus I. und II. erhaltenen Lösungen vanadins. Natron zugesetzt, so enthielten die abgeschiedenen Krystalle ebenfalls Vanadinsäure. Baumgarten schliefst hieraus und aus dem auch durch oft wiederholtes Umkrystallisiren nicht zu beseitigenden Vanadingehalt der Krystalle der Sodamutterlauge, dafs die Vanadinsäure der Phosphorsäure analog zusammengesetzt und derselben die Formel VO_5 [$= 153,3$, entsprechend $^5/_3$ ($VO_3 = 92$)] beizulegen ist (2). — Für die rothen Krystalle (A), welche als wesentlichen Bestandtheil aufser den obengenannten noch kiesels. Natron und als Verunreinigungen Schwefeleisen, Schwefelnatrium und Thonerde enthielten, fand Baumgarten die Formel $2(3NaO, PO_5) + NaO, SiO_2 + NaFl + 40HO$, in welcher 0,31 pC. Arsensäure und 1,92 pC. Vanadinsäure als Vertreter der Phosphorsäure berechnet sind (der Gehalt an Schwefel betrug 0,73 pC., an Eisenoxydul 0,33 pC., an Thonerde 0,05 pC.). Künstlich liefs sich dieses Salz, dessen rothe Farbe Baumgarten von dem Gehalt an Schwefeleisen ableitet, nicht darstellen. Er beobachtete noch, dafs selbst in dem reineren weifsen Salz (B) die Eigenschaften des Vanadins mehr oder weniger verdeckt sind und erst nach der Fällung desselben als Schwefelmetall und Ueberführung in die Säure vollständig constatirt werden können. Bezüglich der eingehenden Beschreibung der von Ihm angewandten analytischen Methoden verweisen wir auf die Abhandlung.

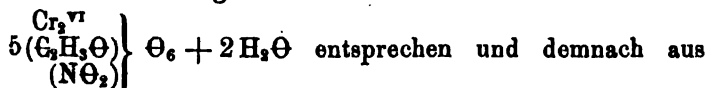
(1) Jahresber. f. 1855, 387. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 372; f. 1858, 166.

J. A. Wanklyn (1) hat die Constitution der Chromverbindungen erörtert. Er leitet aus der Analogie des Chromsesquichlorides mit Eisenchlorid und aus dessen Siedepunkt, sowie aus dem Siedepunkte und der Dampfdichte der Chlorochromsäure die folgenden Formeln (in welchen (Θ_2) als bivalente Gruppe und $\mathrm{Gr}^{IV} = 52,5$ gesetzt ist) als die wahrscheinlichsten ab : Chrom.

Chlorochromsäure	Chromchlorür	Chromsesquichlorid	Neutrales chroms. Kali.
$\mathrm{Gr}\begin{matrix}Cl_2\\(\Theta_2)\end{matrix}$	Gr_2Cl_4	Gr_2Cl_6	$\mathrm{Gr}\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\K\Theta'\\K\Theta'\end{matrix}\right.$

Die Chlorochromsäure entspricht dem hypothetischen Chlorid $GrCl_4$.

Aus einer Mischung der Auflösungen von frisch gefälltem Chromoxyd in Essigsäure und in Salpetersäure setzen sich nach P. Schützenberger (2) dunkelgrüne blätterige Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Trocknen bei 100° der Formel Acetosalpeters. Chromoxyd.



$$\left.\begin{matrix}Cr_2{}^{VI}\\5(\Theta_2H_3\Theta)\\(N\Theta_2)\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 2H_2\Theta$$ entsprechen und demnach aus

quintacetosalpeters. Chromoxyd bestehen. Das Salz entwickelt bei etwa 300° rothe Dämpfe und hinterläfst einen schmutzig-gelben, in Wasser löslichen, Chromsäure enthaltenden Rückstand, der in höherer Temperatur in eine grüne, noch in Wasser lösliche Masse übergeht.

Nach A. Remelé (3) geht aus wässeriger Lösung frisch gefälltes feuchtes Uranylsulfür Ur_2O_2S (4) bei 1 bis 2tägiger kalter Digestion mit Schwefelammonium in eine dunkelblutrothe Substanz über, die weniger leicht zersetzbar ist als die ursprüngliche Verbindung und nach dem Uran. Schwefeluran.

(1) Phil. Mag. [4] XXIX, 318; Zeitschr. Chem. 1865, 515; Chem. Centr. 1865, 520. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 86; Zeitschr. Chem. 1865, 695; Chem. Centr. 1865, 1104. — (3) Pogg. Ann. CXXV, 209; Zeitschr. Chem. 1865, 548; J. pr. Chem. XCVII, 193. — (4) Jahresber. f. 1864, 234.

Schwefeluran. völligen Auswaschen in Vacuum oder bei 100° getrocknet werden kann. Dieser von Remelé vorläufig als Uranroth bezeichnete Körper bildet sich nicht in alkoholischen Flüssigkeiten und nicht aus dem Uranylsulfür, welches aus einer alkoholischen Lösung von salpeters. Uranoxyd gefällt wurde; auch wird er nicht mit bereits getrocknetem unzersetztem oder zersetztem Uranylsulfür erhalten. Im trocknen Zustand hat das Uranroth eine etwas dunklere Farbe als im feuchten; nach dem Zerreiben lassen sich darin mikroscopische octaëdrische Kryställchen wahrnehmen. Es verändert sich nicht bei 140°, wird aber bei 200° bis 250° unter Entwickelung von Wasserdämpfen und Sublimiren von wenig unterschwefligs. Ammoniak zersetzt, wobei Uranoxyduloxyd zurückbleibt. Es ist in Schwefelkohlenstoff ganz unlöslich. Durch concentrirte Kalilauge wird es beim Erhitzen nicht, durch verdünnte Säuren dagegen leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Die getrocknete Substanz löst sich bei gelindem Erwärmen in Schwefelammonium zu einer fast schwarzen Flüssigkeit, aus welcher sich allmälig dunkelrothe Krystalle von octaëdrischem Habitus abscheiden; bei stärkerem, bis zum Sieden gehenden Erhitzen wird sie dagegen in Uranoxydul und Schwefel zersetzt. Remelé ist der Ansicht, dafs der rothfärbende Bestandtheil dieses Uranrothes aus krystallinischem Uranylsulfür besteht, welches sich aus dem amorphen bei der Behandlung mit Schwefelammonium in derselben Weise bilde, wie der Zinnober aus schwarzem Schwefelquecksilber. Er schliefst aus verschiedenen Reactionen, die Er ausführlich bespricht, sowie aus den erhaltenen variabeln analytischen Resultaten, dafs diese Umwandlung immer nur eine theilweise ist und das Uranroth daher ein Gemenge von krystallinischem und amorphem Uranylsulfür nebst den aus dem letzteren entstandenen Zersetzungsproducten darstellt. Ein ähnliches Roth wird nach Ihm erhalten, wenn man frisch gefälltes schwefligs. Uranoxyd (S. 224) in

Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt; ferner durch Fällen von neutraler Uranoxydlösung mit schwefligs. Natron und Digestion des hellgelben Niederschlags mit Schwefelnatriumlösung. Es entsteht dagegen nicht, wenn der aus Uranoxydsalzen durch Schwefelnatrium gefällte Niederschlag mit überschüssigem Schwefelnatrium digerirt wird.

W. Knop (1) hat auf die von Ihm beobachtete Löslichkeit des Ferrocyanurans in heifser Essigsäure und in heifsen Lösungen von essigs. Natron die folgenden Methoden zur Verarbeitung phosphorsäure- oder eisenoxydhaltiger Uranrückstände gegründet. 1) Zur Abscheidung der Phosphorsäure löst man die uranhaltige Substanz in Salzsäure (wenn diefs der Schwerlöslichkeit wegen erforderlich ist, nach vorläufigem Erhitzen mit dem gleichen oder doppelten Gewicht kohlens. Natrons bis zum Eintritt einer rostbraunen Färbung, und Auslaugen der alkalischen Salze durch Wasser), fällt die heifse Flüssigkeit mit einer gleichfalls heifsen und zur besseren Abscheidung des Niederschlags mit etwas Leim versetzten Lösung von Ferrocyankalium, filtrirt, bringt den ausgewaschenen Niederschlag sammt Filter in Wasser und zersetzt dieselben unter vorsichtigem Mischen und unter Vermeidung eines Ueberschusses durch Natronlauge. Der ausgewaschene Niederschlag von Uranoxydnatron wird in kochender, mit etwas Ammoniak versetzter Essigsäure gelöst, nach mehrtägigem Stehen von etwa vorhandenem ungelöstem phosphors. Uranoxyd abfiltrirt, die Lösung durch Ammoniak gefällt, und der natronhaltige, sonst aber reine Niederschlag sorgfältig ausgewaschen. Zu Phosphorsäurebestimmungen kann derselbe unmittelbar in Essigsäure gelöst werden; um ihn vollkommen natronfrei zu erhalten, ist er wiederholt aus essigs. Lösung durch Ammoniak zu fällen. — 2) Zur Ab- Uranoxyd.

(1) Chem. Centr. 1865, 161.

Uranoxyd. scheidung des Eisenoxydes wird die uranhaltige Substanz zuerst mit kohlens. Natron und wenig Salpeter geglüht, ausgelaugt, in Salzsäure gelöst und wie angegeben mit Ferrocyankalium gefällt. Der flockige, aus Berlinerblau und Ferrocyanuran bestehende Niederschlag wird nach dem Auswaschen noch feucht in Breiform mit Natronlauge in starkem Ueberschufs und unter Zusatz von essigs. Natron gemischt, die Mischung mit einer zur vollständigen Lösung des Uranniederschlages genügenden Menge Essigsäure, die eine kleine Menge von Ferrocyankalium enthält, zum Sieden erhitzt, die Lösung des Uranoxydes und Ferrocyanurans abfiltrirt und das zurückbleibende Berlinerblau nochmals in gleicher Weise mit Alkali und Essigsäure behandelt. Aus sämmtlichen Flüssigkeiten wird schliefslich das Uranoxyd durch Natron gefällt; ein meist noch vorhandener geringer Gehalt desselben an Eisenoxyd läfst sich durch abermaliges Lösen in Essigsäure, Versetzen mit Ammoniak bis zur deutlichen gelben Fällung und längeres Kochen abscheiden, wobei das Uranoxyd eisenfrei wieder in Lösung geht.

Schwefligs. Uranoxyd. Neutrales schwefligs. Uranoxyd wird nach Remelé (1) durch Fällen von salpeters. Uranoxyd mit einer Lösung von krystallisirtem schwefligs. Ammoniak als krystallinischer, citron- bis schwefelgelber, im Ueberschufs des Fällungsmittels und selbst in Wasser etwas löslicher Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $Ur_2O_3, SO_2 + 2 HO$ (2) entspricht, dem übrigens wechselnde Mengen von Uranoxydammoniak beigemengt sind.

Mangan. J. Nicklès (3) hat Versuche beschrieben, welche zum Zweck haben, die Existenz der dem Superoxyd und

(1) Pogg. Ann. CXXV, 238. — (2) Muspratt beschrieb (L. Gmelin's Handb. 5. Aufl., II, 599) ein Salz mit 3 Aeq. Wasser; Girard (Jahresber. f. 1854, 376) ein solches mit 4 Aeq. — (3) Ann. ch. phys. [4] V, 161; im Ausz. Compt. rend. LX, 479; Instit. 1865, 78; Bull. soc. chim. [2] IV, 108; J. pharm. [4] I, 328; Zeitschr. Chem. 1865, 425; Chem. Centr. 1865, 316; Chem. News XI, 254.

Oxyd des Mangans entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide darzuthun. Schüttelt man etwas Mangansuperoxyd mit Aether, der mit salzs. Gas gesättigt ist, so erzeugt sich sogleich eine schön grüne, das entsprechende Chlorid enthaltende Flüssigkeit. Zur Darstellung einer gröfseren Menge leitet man das salzs. Gas in ein gut abgekühltes Gemenge von Aether mit dem Superoxyd. Die nämliche Verbindung erhält man auch, wiewohl schwieriger und weniger rein, wenn man in dem Aether vertheiltes Manganchlorür mit Chlor behandelt. Die grüne, salzs. Gas ausstofsende Lösung ist sehr veränderlich; sie wird durch Phosphor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Eisen, Zink, Antimon oder Schwefelantimon entfärbt; Schwefelblei wird unter Abscheidung von Schwefel, Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzt; organische Farbstoffe werden rasch gebleicht; Wasser scheidet, bei Gegenwart von Salzsäure jedoch langsam, das Superoxyd aus. Alkalien und selbst alkalische Chlormetalle bewirken ebenfalls die Zersetzung. In Schwefelkohlenstoff ist das Mangansuperchlorid unlöslich; die concentrirtere Lösung in Aether ist undurchsichtig, die verdünnte schön violett; sie enthält Aether, Wasser und Mangansuperchlorid in wechselnden Verhältnissen; einmal entsprach die Analyse der Formel $MnCl_2, 12 C_4H_5O + 2 HO$. Für die Existenz einer bestimmten Verbindung spricht, nach Nicklès, jedoch die Thatsache, dafs die braune Lösung des Mangansuperoxyds in concentrirter wässeriger Salzsäure sich auf Zusatz von Aether grün färbt. Mit Mangansuperoxyd, Aether und Brom- oder Jodwasserstoffsäure bilden sich ebenfalls grüne, noch weniger beständige Lösungen. Dieselbe Farbe zeigen auch die mit Anwendung von Manganoxyd erhaltenen Flüssigkeiten. Mit Eisenoxyd, Aether und Jodwasserstoffsäure bildet sich eine rothe Lösung, welche erst nach einiger Zeit durch Ferridcyankalium blau gefällt wird.

Schwefelmangan. A. Geuther (1) fand, daſs das gefällte Schwefelmangan nicht nur beim Glühen, sondern auch beim Gefrieren der Flüssigkeit, in welcher es vertheilt ist, grün wird.

Braunstein. Erhitzt man, nach Geuther (2), Braunstein in Stücken in einem Flintenlauf zur starken Hellrothgluth, so bleibt nicht braunes Manganoxydoxydul, sondern grünes Manganoxydul zurück.

Uebermangans. Kali. Graeger (3) verwendet zur Darstellung des übermangans. Kali's statt des Braunsteins das beim Glühen des kohlens. Manganoxyduls zurückbleibende schwarzbraune Manganoxyd. 130 Th. desselben werden mit 100 Th. chlors. Kali und 184 Th. Kalihydrat (oder einer entsprechenden Menge frisch bereiteter Kalilauge) innig gemengt und nach dem Eintrocknen 1/4 Stunde in schwachem Rothglühen erhalten. Die in Wasser gelöste Masse wird dann mit Kohlensäure behandelt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weiſsem Flieſspapier einen rein rothen Fleck giebt, und nach dem Filtriren durch gepulverten Marmor zur Krystallisation verdampft.

Arsen. Arsenwasserstoff. Leitet man Arsenwasserstoffgas durch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,26 bis 1,843, so nimmt die Säure, wie Th. Humpert (4) gefunden hat, zunächst eine braune Färbung an und setzt bei fortgesetztem Durchströmen einen gleich gefärbten flockigen Niederschlag ab, welchem sich später, unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Schwefelarsen beimischt. Humpert lieſs, um die Zusammensetzung des Niederschlages und den

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 127; Zeitschr. Chem. 1865, 347. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 127; Zeitschr. Chem. 1865, 347. — (3) J. pr. Chem. XCVI, 169; Zeitschr. Chem. 1866, 60; Chem. Centr. 1866, 47; Zeitschr. anal. Chem. IV, 410. — (4) J. pr. Chem. XCIV, 392; Zeitschr. Chem. 1865, 457; Chem. Centr. 1865, 830; Bull. soc. chim. [2] IV, 190; J. pharm. [4] II, 419.

Vorgang bei seiner Bildung festzustellen, Arsenwasserstoffgas, das aus Arsensäure im Marsh'schen Apparate entwickelt und durch Wasser und verdünnte Kalilauge gewaschen war, eine Stunde lang durch Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,78 streichen, gofs die Flüssigkeit nebst Niederschlag zur Vermeidung von Erhitzung in vieles Wasser, und fand in dem gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag As 95 pC., S 4,6 pC., H 0,29 bis 0,32 pC. (der Wasserstoff wurde durch Erhitzen der Substanz in einer Atmosphäre von Kohlensäure über Quecksilber und Messung der Volumzunahme bestimmt), bei etwas längerer Dauer des Einleitens As 88,4 pC., S 9,1 pC. Er schliefst, dafs aus dem gasförmigen Arsenwasserstoff durch concentrirte Schwefelsäure zunächst fester Arsenwasserstoff (1) gebildet, später aber Arsen abgeschieden wird, welches sich mit dem durch Reduction der Schwefelsäure gleichzeitig freigewordenen Schwefel verbindet. Der braune Niederschlag ist daher selbst bei sehr kurzem Einleiten ein Gemenge, dessen Gehalt an Schwefel (und an Wasserstoff, wie Humpert weniger verständlich hinzusetzt) mit der Dauer des Versuchs zunimmt. Arsenwasserstoff.

Trockenes Chlorgas wird nach Ch. L. Bloxam (2) von gelinde erwärmter, gepulverter arseniger Säure absorbirt, indem Arsenchlorür, $AsCl_3$, abdestillirt, während etwa $^2/_3$ der arsenigen Säure in eine farblose Flüssigkeit sich verwandeln, die beim Erkalten unter starkem Knistern und Zersprengen der Retorte zu einem anfangs durchsichtigen, nach einigen Tagen aber porcellanartig werdenden Glas erstarrt. Das letztere besteht aus einer der Formel $2\,AsO_3, AsO_5$ entsprechenden Verbindung, wie sie auch durch unmittelbares Erhitzen von Arsensäure mit einem Ueberschufs von arseniger Säure, wiewohl nur Arsenige Säure.

(1) Jahresber. f. 1863, 231. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 62; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 64; Zeitschr. Chem. 1865, 587; Chem. Centr. 1865, 996.

schwierig von ganz constanter Zusammensetzung, erhalten werden kann. Bei der Einwirkung des Chlors auf die arsenige Säure wird also ein Theil der letzteren auf Kosten eines anderen Theils zu Arsensäure oxydirt, die in Verbindung mit dem Rest der arsenigen Säure zurückbleibt, während das Metall der reducirten Säure sich mit Chlor verbindet :



$$11\,AsO_3 + 6\,Cl = 2\,AsCl_3 + 3\,(2\,AsO_3, AsO_5).$$

Antimon. Antimonwasserstoff.

Die bekannten Darstellungsweisen des Antimonwasserstoffs (1) liefern nach Th. Humpert (2) dieses Gas immer mit vielem (bis 95 Vol.-pC. betragendem) freiem Wasserstoff gemengt; etwas reichhaltiger ist das im Marsh'schen Apparate aus Chlorantimon entwickelte Gasgemenge, worin 88 bis 90 Vol.-pC. Wasserstoff gefunden wurden. Humpert hat nun die Darstellung des reinen Antimonwasserstoffs versucht. Leitet man trockenen Jodwasserstoff über eine gepulverte Legirung von 10 Th. Antimon und 1 Th. Natrium (durch allmäliges Eintragen des Natriums in das geschmolzene Antimon zu erhalten), so wird unter heftiger Wärmeentwickelung Jodnatrium gebildet, Antimon abgeschieden und reiner Wasserstoff ohne eine Spur der Antimonverbindung entwickelt. Der Erfolg ist derselbe, wenn zur Vermeidung der Erwärmung die Legirung mit vielem Quarzsand gemischt, sowie wenn an der Stelle von Jodwasserstoff Schwefelwasserstoff, oder statt der Natriumantimonlegirung eine Legirung von Zink und Antimon angewandt wird. Legirungen von Calcium und Magnesium mit Antimon geben bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren nur einen mit vielem Wasserstoff gemengten Antimonwasserstoff. Viel reicher an letzterem ist das Gas, welches Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Antimonchlorür entwickelt; ein Theil des Antimon-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.) II, 756. — (2) In der S. 226 angeführten Mittheilung, ferner Chem. Centr. 1865, 862.

wasserstoffs zersetzt sich hierbei sogleich wieder, wodurch die Wände des Kolbens sich mit einer dicken Schichte von metallischem Antimon überziehen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Antimonwasserstoff, ähnlich wie Arsenwasserstoff (S. 226) aber langsamer als dieser, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung eines sammtschwarzen Pulvers zersetzt, welches Antimon und Wasserstoff und bei längerer Dauer des Einleitens auch Schwefelantimon enthält.

Fünffach-Chlorantimon.

R. Weber (1) hat die nachstehenden Verbindungen des Fünffach-Chlorantimons beschrieben. *Fünffach-Chlorantimon-Chlorphosphor*, $SbCl_5$, PCl_5, entsteht beim Erhitzen von Fünffach- oder Dreifach-Chlorantimon mit Fünffach-Chlorphosphor, und bleibt nach dem Abdestilliren des Ueberschusses der leichtflüchtigeren Chloride als schwerflüchtige, nicht schmelzbare, schwammige gelbe Masse zurück, welche an der Luft rasch Wasser anzieht. *Fünffach-Chlorantimon-Phosphoroxychlorür*, $SbCl_5$, PCl_3O_2, scheidet sich beim Vermischen des Fünffach-Chlorantimons mit einem Ueberschufs des Phosphoroxychlorürs als weifse, zerfliefsliche, krystallinische Substanz ab, die neben Schwefelsäure und Kalk auf einem Ziegelstein zu trocknen ist. *Fünffach-Chlorantimon-Chlorselen*, $SbCl_5$, 2 $SeCl_2$, erhält man am besten, wenn man ein zusammengeschmolzenes und wieder erkaltetes Gemenge von 2 Aeq. Selen und etwas mehr als 1 Aeq. Antimon bei Luftabschlufs mit trockenem Chlor behandelt und die gebildete weifsliche Masse auf einem Ziegelstein von dem überschüssigen Chlorantimon befreit. Es ist ein gelblichweifses, trockenes, leicht zerfliefsliches Pulver, welches nicht unzersetzt sich verflüchtigt. Behandelt man das dem Schwefelantimon sehr ähnliche Dreifach-Selenantimon mit Chlor, so entsteht eine pulverförmige Masse, welche indessen nur ein Gemenge der

(1) Pogg. Ann. CXXV, 78; Zeitschr. Chem. 1865, 439.

Fünffach-Chlorantimon. vorstehenden Verbindung mit Chlorselen zu sein scheint. *Fünffach-Chlorantimon-Chlorschwefel*, $SbCl_5$, $2\,SCl_2$, bildet sich, neben freiem Chlorschwefel, bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Schwefelantimon, und bleibt beim Erwärmen als trockenes Pulver zurück, welches in verdünnter Salpetersäure ohne Ausscheidung von Schwefel löslich ist. — Ein Hydrat des Fünffach-Chlorantimons von der Formel $SbCl_5 + 8\,HO$ schiefst beim Stehen einer Lösung des Fünffach-Chlorantimons in möglichst wenig Wasser über Schwefelsäure in zerfliefslichen Krystallen an, welche sich aus wenig Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Dreifach-Chlorantimon bildet unter diesen Umständen kein Hydrat. Wenig Wasser mischt sich damit ohne Trübung; läfst man eine Mischung desselben mit etwas mehr Wasser über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich schliefslich wasserfreie Krystalle von Dreifach-Chlorantimon.

Zink. Zinkamid. H. Peltzer (1) hat gezeigt, dafs bei der Einwirkung von salzs. Gas auf Zinkamid nicht eine als die Chlorverbindung eines Zinkammoniums zu betrachtende Verbindung entsteht, sondern ein Doppelsalz von Chlorzink mit Chlorammonium. Beim Behandeln von Zinkamid (wie es durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl und Verdrängung des Ammoniaküberschusses durch Wasserstoff entsteht) mit trockenem salzs. Gas bildet sich eine weifse Salzmasse, welche aus Alkohol krystallisirt, die Zusammensetzung des Doppelsalzes $ZnCl_2 + 2\,NH_4Cl$ hat. Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberäthyl ein Quecksilberamid darzustellen, führten zu keinem Resultat.

Indium. J. Kachler hat nach Schrötter's Mittheilung (2)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 52; Zeitschr. Chem. 1865, 414; Chem. Centr. 1865, 880; J. pr. Chem. XCVI, 319; Bull. soc. chim. [2] V, 48. — (2) Wien. acad. Anzeiger 1865, 192; J. pr. Chem. XCVI, 447; Zeitschr. Chem. 1866, 61; Instit. 1866, 199.

in einer im Steatit (dem Muttergestein des Zinnsteins) vorkommenden Blende von Schönfeld bei Schlaggenwalde Indium aufgefunden. Indium.

C. Winkler (1) hat Beiträge zur Kenntnifs des Indiums (2) geliefert und insbesondere die Darstellung desselben erheblich vereinfacht, gestützt auf die von Ihm beobachteten Thatsachen, dafs Indium aus seinen Auflösungen durch Zink in metallischem Zustande, durch kohlens. Baryt als Oxyd oder kohlens. Salz vollständig gefällt wird, und dafs sich aus schwefelsäurehaltigen Lösungen der ganze Indiumgehalt durch Kochen mit essigs. Natron als basisch schwefels. Salz abscheiden läfst. Er erhielt das Metall aus Freiberger Zink, welches 0,0448 pC. desselben, neben geringen Mengen von Blei, Arsen, Cadmium und Eisen enthält, in folgender Weise. Das granulirte Zink wird in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zum gröfsten Theile (aber nicht vollständig) gelöst, die Flüssigkeit zuletzt so lange zum Sieden erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, der hierbei zurückbleibende Metallschwamm, der wesentlich aus Blei besteht, aber neben Arsen, Cadmium und Eisen den ganzen Indiumgehalt des Zinks einschliefst, in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung der gröfsere Theil des Bleies durch Schwefelsäure und aus dem Filtrat alle aus saurer Lösung fällbaren Metalle durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit hierauf zur Oxydation des Eisenoxyduls mit chlors. Kali erhitzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der Eisen- und Zinkoxyd enthaltende Niederschlag von Indiumoxyd wird nach dem Auswaschen auf dem Filtrum in verdünnter warmer Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat das Indium (nebst wenig

(1) J. pr. Chem. XCIV, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 226; Zeitschr. anal. Chem. IV, 102; Chem. Centr. 1865, 881; Bull. soc. chim. [2] III, 282; N. Arch. ph. nat. XXIII, 59; Phil. Mag. [4] XXX, 443; Chem. News XI, 289; das auf das Atomgewicht Bezügliche Zeitschr. anal. Chem. III, 529. — (2) Jahresber. f. 1863, 236; f. 1864, 240.

Indium. Eisen und Zink) durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetall abgeschieden. Zur Reindarstellung des Indiumoxydes löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, läfst die erkaltete Flüssigkeit bei Luftabschlufs mit überschüssigem kohlens. Baryt kurze Zeit unter öfterem Schütteln in Berührung (wobei das Indiumoxyd in wenigen Minuten vollständig gefällt wird), behandelt den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit heifser verdünnter Schwefelsäure, und fällt aus dem Filtrat das reine Indiumoxydhydrat durch Ammoniak. Ein noch kürzerer Weg, den Winkler in einer späteren Mittheilung (1) für die Nachweisung des Indiums in Zinkblende und die Gewinnung desselben empfiehlt, besteht darin, die salzs. Lösung der gerösteten Blende mit Zink in der Siedehitze wie angegeben zu fällen, den Niederschlag in Königswasser zu lösen, und aus der Lösung, nach der Entfernung der durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von freier Säure fällbaren Metalle, das Indiumoxyd durch kohlens. Baryt abzuscheiden. Ein etwaiger Eisengehalt dieses Niederschlags wird durch nochmaliges Lösen, Erhitzen mit schwefligs. Natron, und Digestion mit kohlens. Baryt bei Luftabschlufs beseitigt. — Aus den ursprünglichen Lösungen kann ferner der Indiumgehalt (nebst Eisenoxyd) entweder direct durch kohlens. Baryt, oder nach der Neutralisation mit kohlens. Natron bis zur beginnenden Trübung und Zusatz von essigs. Natron durch anhaltendes Sieden gefällt werden. Letztere Methode setzt eine schwefelsäurehaltige Lösung voraus und liefert einen zinkhaltigen Niederschlag. — Winkler hat mit den von Ihm dargestellten, immerhin geringen Mengen von Indium Gelegenheit gehabt, die über dessen Eigenschaften bereits vorliegenden Angaben zu bestätigen und durch die folgenden Beobachtungen zu

(1) In der S. 234 angeführten Notiz.

Indium.

vervollständigen. Das spec. Gew. des zu dünnen Blättchen ausgewalzten Metalls fand Er bei 15° = 7,362. Die Indiumsalze werden bei Gegenwart freier starker Säuren nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur durch Schwefelammonium gefällt (vgl. S. 235); der hellgelbe Niederschlag löst sich beim Erwärmen im Ueberschufs des Fällungsmittels und scheidet sich beim Erkalten mit weifser Farbe wieder ab, durch abermaliges Erwärmen geht er wieder in Lösung. — *Kohlens. Indiumoxyd* ist ein weifser gelatinöser Niederschlag, löslich in kohlens. Ammoniak und daraus durch Kochen wieder fällbar, unlöslich in kohlens. fixen Alkalien; auch der durch doppelt-kohlens. Alkalien gefällte weifse Niederschlag ist im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslich. — *Salpeters. Indiumoxyd* krystallisirt in büschelförmig vereinigten Prismen leicht aus saurer, schwierig dagegen aus neutraler Lösung. Durch Ferrocyankalium werden die Indiumsalze weifs gefällt; Ferridcyankalium, Rhodankalium, chroms. Kali und Gerbsäure wirken nicht auf dieselben ein. — Welcher Gruppe von Metallen das Indium zuzurechnen ist, läfst sich nach dessen bis jetzt bekannten Eigenschaften nicht entscheiden. Das Atomgewicht fand Winkler durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, Abdampfen und Glühen im Mittel von drei Versuchen (für H = 1) In = 35,918 (Minimum 35,874; Maximum 35,953). Zur quantitativen Bestimmung hält Derselbe die Abscheidung durch kohlens. Baryt, Behandeln des Niederschlags mit verdünnter heifser Schwefelsäure, Fällen der Lösung durch Ammoniak und Glühen des Niederschlags für vollkommen geeignet.

Weselsky (1) behandelt zur Darstellung des Indiums die Freiberger Zinkblende nach dem Rösten und Schlämmen mit einer Mischung von 10 Th. Salzsäure und 1 Th.

(1) Wien. acad. Anz. 1865, 82; J. pr. Chem. XCIV, 448; Zeitschr. anal. Chem. IV, 102; Chem. Centr. 1865, 573; Bull. soc. chim. [2] IV, 194; Instit. 1865, 208; Phil. Mag. [4] XXIX, 328.

Indium. Salpetersäure, und kocht die abfiltrirte, mit kohlens. Natron bis zur Bildung eines Niederschlags versetzte Lösung mit unterschwefligs. Natron, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der Anfangs gelbliche Niederschlag schwarz geworden ist. Die Lösung enthält alsdann alles Eisen und Zink, wenig Arsen und Kupfer und einen Theil des Indiums. Der schwarze Niederschlag besteht aus Schwefel-Arsen, -Kupfer, -Blei und -Indium. Er wird, sammt der erkalteten Flüssigkeit, mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem kohlens. Baryt vermischt, nach 12 Stunden bei Luftabschlufs gut ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die alles Indium, den Baryt und nur wenig von den übrigen Metallen enthaltende salzs. Lösung wird, zur Entfernung der letzteren, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Indiumoxyd (nach der Ausfällung des Baryts mittelst Schwefelsäure) von vorhandenem Eisen- und Zinkoxyd mittelst kohlens. Baryt getrennt. Unter geeigneten Umständen scheint das Indium durch unterschwefligs. Natron vollständig gefällt zu werden.

Cl. Winkler (1) zeigt dagegen, dafs das unterschwefligs. Natron nicht zur Abscheidung des Indiums anwendbar ist. In einer neutralen, mit unterschwefligs. Natron zum Sieden erhitzten Auflösung von Chlorindium entsteht (wie beim Sieden mit schwefels. Natron) nur ein geringer, aus Schwefel und basisch-schwefels. Indiumoxyd bestehender Niederschlag; der gröfste Theil des Indiums bleibt dabei gelöst. Saure Indiumlösungen liefern bei längerem Kochen mit unterschwefligs. Natron eine Fällung von gelbem, mit viel Schwefel gemengtem Schwefelindium, die ebenfalls nur einen kleinen Theil des gelösten Metalls enthält. Aus einer Lösung von Indiumoxydhydrat in Essigsäure wird dagegen bei längerem Kochen mit unterschwef-

(1) J. pr. Chem. XCV, 414; Chem. Centr. 1865, 991; Zeitschr. anal. Chem. IV, 426.

Indium.

ligs. Natron (langsamer als mit schwefels. Natron) alles Indium als basisch-schwefels. Salz gefällt.

Auch Schrötter (1) hat einige vorläufige Mittheilungen über Indium gemacht und insbesondere die Spectrallinien desselben genauer beschrieben. Schrötter schliefst die geröstete und geschlämmte Blende mit Schwefelsäure auf und scheidet aus der Lösung durch partielle Fällung mit Zink das weiter zu reinigende rohe Metall. Nach Seiner Beobachtung fällt Schwefelwasserstoff das Indium aus jeder genügend verdünnten und nur wenig freie Säure enthaltenden Lösung als Schwefelmetall, welches durch Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff vollständig in Indiumchlorid verwandelt wird. Schrötter findet in allen Eigenschaften des Indiums die gröfste Aehnlichkeit mit denen des Cadmiums, neben welches dasselbe als electronegativeres Metall zu stehen komme.

J. Müller (2) hat die Wellenlänge der blauen Indiumlinie In_{α} bestimmt und $\lambda = 0{,}000455^{mm}$ oder $0{,}00019965'''$ gefunden.

Cadmium. Legirungen desselben.

v. Hauer (3) hat die Schmelzpunkte und specifischen Gewichte der folgenden (durch Zusammenschmelzen nach Aequivalentverhältnissen bei möglichst niedriger Temperatur dargestellten und durch wiederholtes Umschmelzen und Ausgiefsen auf eine kalte Metallplatte gleichförmig erhaltenen) Cadmiumlegirungen bestimmt (4). Für die

(1) Wien. acad. Anz. 1865, 189, 192; J. pr. Chem. XCV, 441; Zeitschr. Chem. 1866, 61; Instit. 1865, 392; Phil. Mag. [4] XXX, 318. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 637; Phil. Mag. [4] XXX, 76; Sill. Am. J. [2] XL, 259. — (3) J. pr. Chem. XCIV, 436; Zeitschr. Chem. 1865, 475; Chem. Centr. 1865, 748; Dingl. pol. J. CLXXVII, 154; Bull. soc. chim. [2] IV, 191; J. pharm. [4] II, 417; Phil. Mag. [4] XXX, 447; Chem. News XII, 13. — (4) Bei der Zusammensetzung der Legirungen und der Berechnung der specifischen Gewichte sind

die Aequivalentzahlen	Cd = 56	Sn = 58	Pb = 103,7	Bi = 210
und die spec. Gewichte	8,572	7,265	11,350	9,708

zu Grunde gelegt.

Cadmium. Legirungen desselben.

Schmelzpunkte sind in der folgenden Zusammenstellung die Temperaturen angegeben, bei welchen die Legirungen sich vollkommen flüssig zeigen; da die Erstarrungspunkte einige Grade tiefer liegen, so tritt vor dem eigentlichen Schmelzen ein Zustand der Erweichung ein.

Aequivalentverhältniſs der Legirung	Spec. Gewicht			Schmelzpunkt
	Gefunden	Berechnet	Differenz	
CdSnPbBi	9,765	9,624	+ 0,141	68°,5
$CdSn_2Pb_2Bi_2$	9,784	9,698	0,086	68°,5
$Cd_3Sn_4Pb_4Bi_4$	9,725	9,666	0,059	67°,5
$Cd_4Sn_5Pb_5Bi_5$	9,685	9,652	0,033	65°,5
$CdPb_3Bi_2$	10,563	10,275	0,288	89°,5
$Cd_2Pb_7Bi_4$	10,732	10,341	0,391	95°.

Es findet demnach bei allen diesen Legirungen Contraction statt, aber der niedrigste Schmelzpunkt entspricht der geringsten Contraction. v. Hauer fand ferner für die Legirungen aus

								den Schmelzpunkt
3 Th. Cadmium,	4 Th. Zinn,	8 Th. Blei u.	15 Th. Wismuth	(1)	bei 70°
2 „ „	3 „	11 „	16 „	(2)	76°,5
1 „ „	2 „	— „	3 „		95°
2 „ „	3 „	— „	5 „		95°
1 „ „	1 „	— „	2 „		95°
1 „ „	— „	6 „	7 „		88°.

Setzt man der Rose'schen Legirung (1 Th. Blei, 1 Th. Zinn, 2 Th. Wismuth) 8 bis 10 pC. Cadmium zu, so sinkt der Schmelzpunkt von 93°,75 auf 75°; ersetzt man in derselben das Blei durch Cadmium, so ändert sich der Schmelzpunkt nur unerheblich. Eine Legirung von 50 Th. Schnellloth (Pb, Sn_3) und 50 Th. Wismuth schmilzt zwischen 92° und 93°. — v. Hauer hat die bereits früher (3) beobachteten Eigenschaften der Legirungen von Schnellloth mit Wismuth bestätigt. Die Cadmiumlegirungen fand Er in heiſsem Wasser ziemlich leicht oxydirbar.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 684. — (2) Ebendaselbst. — (3) Ebendaselbst.

Zinn. Zinnchlorid.

G. Th. Gerlach (1) machte Mittheilung über Zinnchlorid und dessen Hydrate. Das spec. Gew. des wasserfreien Zinnchlorides fand Er bei $15^0 = 2,234$. Bei raschem Mischen desselben mit Wasser erhitzt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden, bei allmäligem und vorsichtigem Zusatz tritt ein Punkt ein, bei welchem die wässerige heifse Lösung schwerer ist als das ungelöste wasserfreie Chlorid. Die Lösung ist von einer so bedeutenden Volumverminderung begleitet, wie sie bis jetzt an anderen Mischungen nicht beobachtet wurde. In der nachstehenden hierauf bezüglichen Tafel bezeichnet P den Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Zinnchlorid; D das spec. Gew. der Lösung bei 15^0; V das Volum von 100 Gewichtsth., das von 100 Gewichtsth. Wasser = 100 gesetzt; V' das Volum, welches 100 Gewichtsth. erfüllen würden, wenn keine Contraction stattfände; V'' das Volum nach der Mischung, das der Summe der Bestandtheile = 100 gesetzt.

P	D	V	V'	V''
0	1,000	100,00	100,00	100,00
10	1,082	92,42	94,48	97,82
20	1,174	85,18	88,95	95,76
30	1,279	78,19	83,43	93,72
40	1,404	71,22	77,90	91,42
50	1,556	64,26	72,38	88,78
60	1,743	57,37	66,86	85,81
70	1,973	50,68	61,33	82,63
80	—	—	55,81	—
90	—	—	50,28	—
100	2,234	44,76	44,76	100,00

Von den Verbindungen des Zinnchlorides mit Wasser hat Gerlach die den Formeln $SnCl_2 + 3HO$; $SnCl_2 + 5HO$; $SnCl_2 + 8HO$ entsprechenden krystallisirt erhalten. Mischt man 1 Aeq. Zinnchlorid (129,74 Th.) mit

(1) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 49; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 731; Bull. soc. chim. [2] IV, 483; Chem. News XIII, 53.

Zinnchlorid. 1 Aeq. Wasser (9 Th.), so bleiben ²/₃ des Zinnchlorides unverändert, während ¹/₃ sich unter starker Erhitzung mit Wasser zu der Verbindung $SnCl_2 + 3HO$ vereinigt, die in dem überschüssigen Zinnchlorid untersinkt. Bei dem Vermischen von 1 Aeq. Zinnchlorid mit 2 Aeq. Wasser erstarrt das Ganze noch heiſs zu einer festen Masse, welche ¹/₃ des Chlorides im wasserfreien Zustande einschlieſst. In 3 Aeq. Wasser löst sich 1 Aeq. Zinnchlorid unter sehr starker, bis zum Sieden gehender Erhitzung zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei der Abkühlung bis zu 60° Krystalle der Verbindung $SnCl_2 + 3HO$ abscheidet und bei vollständigem Erkalten in Masse erstarrt. Die Nebel, welche Zinnchlorid an feuchter Luft verbreitet, sowie die Efflorescenzen, welche sich an den Rändern offener Gefäſse mit Zinnchlorid bilden, bestehen ebenfalls aus dem dreifach-gewässerten Salz. Durch Vermischen von 1 Aeq. Zinnchlorid mit 4 Aeq. Wasser erhielt Gerlach undurchsichtige spitze Krystalle, welche die Zusammensetzung $SnCl_2 + 4HO$ ergaben, nach Seiner Vermuthung aber das fünffach-gewässerte Salz mit eingeschlossener erstarrter Mutterlauge sind. Das Salz $SnCl_2 + 5HO$ scheidet sich aus einer hinreichend concentrirten wässerigen Lösung allmälig in weiſsen trüben, sehr zerflieſslichen monoklinometrischen Krystallen ab, die in gelinder Wärme schmelzbar sind. Weniger concentrirte Lösungen liefern bei sehr niedriger Temperatur groſse durchsichtige Krystalle des Salzes $SnCl_2 + 8HO$ (1), welche noch zerflieſslicher sind als das fünffach-gewässerte. Letzteres hält Gerlach für das geeignetste zur technischen Anwendung. — Die wässerige Lösung des Zinnchlorides spielt den meisten Metall-

(1) L. Nöllner erhielt (Zeitschr. Chem. 1865, 445) aus einer durch Behandlung von Zinnchlorür mit Salpetersalzsäure dargestellten Lösung von Zinnchlorid in der Winterkälte wasserhelle rhombische Octaëder von der Zusammensetzung $SnCl_2 + 9HO$. Ueber 19° erwärmt zerflossen dieselben.

oxyden gegenüber die Rolle einer Säure; sie nimmt 1 Aeq. Zinnoxydhydrat unter Bildung von löslichem Zinnoxychlorid auf und verhält sich ähnlich gegen die übrigen in Salzsäure löslichen Oxyde. — Die folgende Tabelle enthält die von Gerlach bestimmten spec. Gewichte (D) der wässerigen Lösungen vom Procentgehalt (P) an krystallisirtem fünffach-gewässertem Salz, für die Temperatur 15°. Zinnchlorid.

P	D	P	D	P	D	P	D
0	1,000	25	1,1581	50	1,3661	75	1,6543
1	1,006	26	1,165	51	1,376	76	1,669
2	1,012	27	1,173	52	1,386	77	1,683
3	1,018	28	1,180	53	1,396	78	1,698
4	1,024	29	1,187	54	1,406	79	1,712
5	1,0298	30	1,1947	55	1,4154	80	1,7271
6	1,036	31	1,202	56	1,426	81	1,743
7	1,042	32	1,210	57	1,437	82	1,759
8	1,048	33	1,218	58	1,447	83	1,775
9	1,053	34	1,226	59	1,458	84	1,791
10	1,0593	35	1,2338	60	1,4684	85	1,8067
11	1,066	36	1,242	61	1,480	86	1,824
12	1,072	37	1,250	62	1,491	87	1,842
13	1,078	38	1,259	63	1,503	88	1,859
14	1,084	39	1,267	64	1,514	89	1,876
15	1,0905	40	1,2755	65	1,5255	90	1,8939
16	1,097	41	1,284	66	1,538	91	1,918
17	1,104	42	1,293	67	1,550	92	1,932
18	1,110	43	1,302	68	1,563	93	1,950
19	1,117	44	1,310	69	1,575	94	1,969
20	1,1236	45	1,3193	70	1,5873	95	1,9881
21	1,130	46	1,329	71	1,601		
22	1,137	47	1,338	72	1,614		
23	1,144	48	1,347	73	1,627		
24	1,151	49	1,357	74	1,641		

Zinnsaures Natron, NaO, SnO_2 + 3HO, wird nach J. M. Ordway (1) im reinen Zustande durch Lösen des käuflichen Präparirsalzes in Wasser, Zusatz von essigs. Baryt und Fällen der filtrirten Lösung mit etwa ihrem gleichen Volum Alkohol als krystallinischer Niederschlag Zinnsäure.

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 173; kurze Notiz in Zeitschr. Chem. 1865, 723.

Zinnsäure. erhalten (1). Setzt man der Lösung nur soviel Alkohol zu, dafs sie nicht bleibend getrübt wird, so scheidet sich das Salz in durchsichtigen Krystallen ab. 100 Th. Wasser lösen bei 0° 67,4 Th., bei 20° 61,3 Th. des Salzes und zwar unter schwacher Wärmeentwickelung (beim Auflösen von 1 Th. feuchter Krystalle in etwas mehr als dem doppelten Gewicht Wasser betrug die Temperaturerhöhung 5°). *Zinns. Kali*, KO, $SnO_2 + 3HO$ (2), erhielt Ordway aus der Lösung des rohen (durch Glühen von Zinn mit Kalihydrat und salpeters. Kali dargestellten) Salzes durch Zusatz eines gleichen Volums Alkohol von 0,840 spec. Gew., wiederholte Behandlung der hierbei abgeschiedenen syrupdicken Schicht mit Alkohol, Auspressen der schliefslich teigig gewordenen Masse und Reinigung des (noch freies Alkali enthaltenden) Prefskuchens durch Lösen in Wasser und öfteres Fällen und Auswaschen mit Alkohol. Die concentrirte Lösung liefert durch Verdampfen im Vacuum das Salz in harten durchsichtigen monoklinometrischen Krystallen vom spec. Gew. 3,197. 100 Th. Wasser lösen bei 10° 106,6 Th. desselben (spec. Gew. der Lösung = 1,618); bei 20° 110,5 Th. (spec. Gew. der Lösung = 1,627). Setzt man der Lösung des zinns. Kali's allmälig und unter Umrühren eine verdünnte Säure zu, so entsteht ein bleibender Niederschlag erst dann, wenn mehr als drei Viertheile des Alkali's durch die angewandte Säure entzogen sind. Aus einer bis zu dieser Grenze gesättigten Lösung fällt Alkohol *metazinns. Kali* als weifsen flockigen Niederschlag, der durch Auflösen in Wasser, erneute Fällung mit Alkohol und Auspressen gereinigt werden kann und nach dem Trocknen eine schwere durchsichtige gummiartige Masse bildet. Die Zusammensetzung

(1) H. Jonas erhielt (Chem. Centr. 1865, 607) durch Umkrystallisiren eines käuflichen Präparirsalzes zinns. Natron in schiefen rhombischen Säulen von der Zusammensetzung NaO, $SnO_2 + 9HO$. Vgl. auch L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) III, 98. — (2) Vgl. ebendaselbst, 91.

dieses Productes ist nach den Bedingungen der Fällung sehr veränderlich; für 1 Aeq. Kali ergaben sich in Ordway's Versuchen 5 bis 17 Aeq. Zinnoxyd (1). — Kiesels. Alkalien erzeugen in den Lösungen dieser zinns. und metazinns. Salze Niederschläge, welche Alkali, Kieselsäure und Zinnoxyd in wechselnden Verhältnissen enthalten; bezüglich der zahlreichen von Ordway hierüber mitgetheilten Versuche verweisen wir auf die Abhandlung.

Die Farbe des von Wöhler (2) beobachteten kupferrothen Blei's ist nach Fr. Stolba (3) nicht von einem allotropischen Zustand des Metalls abhängig, sofern sich krystallisirtes Blei mit verschiedenen, durch eine Oxydschicht bedingten Anlauffarben durch verschieden langes Schmelzen und Erkalten darstellen lasse. Beim Kochen von wenigstens 10 bis 20 Grm. granulirten Blei's mit reinem Wasser bemerkt man eine schwache, aber anhaltende Entwickelung von Wasserstoffgas (1 bis 2 CC. nach 10 Minuten); die Flüssigkeit trübt sich dabei durch Bleioxydhydrat und reagirt stark alkalisch. Salzsäure von dem spec. Gew. 1,12 entwickelt mit reinem Blei schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen und mit dem feinzertheilten Metall, Wasserstoff. Bringt man das Blei mit metallischem Kupfer in Berührung, so wird die Wasserstoffentwickelung durch Salzsäure, namentlich Anfangs, sehr befördert, während 20 procentige Schwefelsäure unter denselben Bedingungen keine Spur Gas erzeugt. Blei.

Nach G. F. Rodwell (4) lösen 100 Th. Wasser bei 15° 0,003155 Th. schwefels. Bleioxyd, oder 1 Th. des letzteren erfordert bei derselben Temperatur 31061,8 Th. Wasser. Schwefels. Bleioxyd.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 248. — (2) Jahresber. f. 1862, 178. — (3) J. pr. Chem. XCIV, 118; Zeitschr. Chem. 1865, 525; Chem. Centr. 1865, 400. — (4) Chem. News XI, 50; Zeitschr. Chem. 1865, 479; Chem. Centr. 1865, 848.

Nach J. Löwe (1) ist der aus einer Lösung von salpeters. Kali oder salpeters. Bleioxyd durch einen schwachen Ueberschufs von basisch-essigs. Bleioxyd gefällte Niederschlag nicht, wie Vogel (2) gefunden hatte, dreifach-basisches, sondern zweifach-basisches Salz von der Formel 2PbO, $NO_5 + HO$, und mit der von Pelouze und Persoz untersuchten Verbindung (3) identisch. Löwe vermuthet, dafs das von Vogel analysirte Präparat freies Bleioxydhydrat enthielt.

Thallium. E. Willm (4) hat in einer umfangreichen Abhandlung die wichtigsten in Bezug auf das Vorkommen, die Gewinnung und die Eigenschaften des Thalliums und der Thalliumverbindungen bekannten Thatsachen zusammengestellt. Die in derselben enthaltenen neuen Beobachtungen sind im Folgenden an den passenden Stellen eingeschaltet.

A. Streng (5) hat über das Vorkommen von Thallium und Indium in einigen Erzen und Hüttenproducten des Harzes vorläufige Mittheilung gemacht.

Auf dem Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar versiedet man eine aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, aus welcher nach R. Bunsen (6) das Thallium mit Leichtigkeit pfundweise gewonnen werden kann. Diese Lauge hat das spec. Gew. 1,441 bei 24° und enthält, nach einer Analyse von Neuhoff, aufser 21,7 pC. schwefels. Zinkoxyd, 8,2 pC. schwefels. Manganoxydul, 0,536 pC. schwefels. Cadmiumoxyd, 0,286 pC. schwefels. Kupferoxyd und vielen anderen Salzen auch 0,05 pC. Chlorthallium.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 388. — (2) Jahresber. f. 1855, 398. — (3) L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) III, 147. — (4) Ann. ch. phys. [4] V, 5; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] IV, 166; Zeitschr. Chem. 1865, 488. — (5) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitg. 1865, Nr. 23 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 329; Zeitschr. Chem. 1866, 95. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 108; Zeitschr. Chem. 1865, 106; Dingl. pol. J. CLXXV, 244; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 592; Chem. Centr. 1866, 31; Ann. ch. phys. [4] IV, 499; Bull. soc. chim. [2] III, 418 Phil. Mag. [4] XXIX, 168.

Sie giebt mit dem gleichen Vol. Salzsäure einen erheblichen Niederschlag von Chlorthallium und, bei Anwesenheit einer genügenden Menge von unterschwefligs. Natron, mit Jodkalium eine kupferfreie Fällung von Jodthallium. Das einfachste Verfahren zur Gewinnung des Thalliums besteht darin, dafs man dasselbe neben Kupfer und Cadmium durch Einsenken von Zinkblechen in die *kalte* Lauge niederschlägt. Das ausgeschiedene, rasch abgespülte Metallpulver wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt und die das Thallium (neben Cadmium) enthaltende schwefels. Lösung mit Jodkalium gefällt. Aus einem Cubikmeter Lauge erhält man für 7,4 Kilogrm. aufgelöstes Zink 6,4 Kilogrm. schwammigen Metallniederschlag, der (aufser etwas Zink und Blei) 4,2 Kilogrm. Cadmium, 1,6 Kilogrm. Kupfer und 0,6 Kilogrm. Thallium enthält. Thallium.

Um aus Thalliumrückständen das Thallium zu gewinnen, fällt Willm (1) die, wenn nöthig vorher durch schweflige Säure reducirte Lösung mit Jodkalium, zersetzt das Jodthallium in einem zur Gewinnung des verflüchtigten Jods geeigneten Destillirapparat mit Salpetersäure und verdampft die Lösung des salpeters. Salzes zur Krystallisation. In Wasser unlösliche Rückstände sind mit Königswasser zu behandeln, um die neutralisirte Lösung durch Schwefelammonium zu fällen und das Schwefelthallium in schwefels. Salz zu verwandeln.

Reines Thallium wird, nach Willm (2), am leichtesten erhalten, indem man oxals. Thalliumoxydul in einer Glasröhre erhitzt. Das Metall bleibt im geschmolzenen Zustande zurück. — Nach W. C. Reid (3) schlägt Thallium aus Kupfer-, Silber-, Gold-, Quecksilber- und Bleilösungen die Metalle nieder, das Blei als eine krystallinische Masse, ähnlich wie das Thallium selbst durch Zink

(1) In der S. 242 angeführten Abhandlung. — (2) Ebendaselbst. — (3) Chem. News XII, 242; Zeitschr. Chem. 1866, 64.

gefällt wird. In einer Lösung von salpeters. Kobalt bedeckt sich das Thallium mit einer blauen, an der Luft grün werdenden Schicht von basischem Salz.

Thalliumverbindungen.

Nach M. Buchner (1) schiefst das Fluorthallium, TlFl (2), bei langsamer Verdunstung in farblosen, stark glasglänzenden, mit dem Hexaëder combinirten Octaëdern an. Es löst sich mit alkalischer Reaction bei 15° in 1,25 Th., leichter in siedendem Wasser und nur wenig in Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt es, verflüchtigt sich und erstarrt wieder krystallinisch. Am Sonnenlicht färbt es sich allmälig violett. Die Lösung in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure setzt über Schwefelsäure Fluorwasserstoff-Fluorthallium, TlFl, HFl, in Krystallen ab, welche dieselbe Form wie das Fluorthallium haben. Es reagirt sauer, löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser und zersetzt sich erst oberhalb 100° in Fluorwasserstoff und in Fluorthallium. — E. Willm (3) erhielt durch Auflösen von kohlens. Thalliumoxydul in wässeriger Fluorwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung wasserhaltige farblose, sehr zerfliefsliche sechsseitige Tafeln von Thalliumfluorür, welche bei 100° ihr Krystallwasser unter theilweiser Zersetzung verloren. *Thalliumtrifluorid*, $TlFl_3$, bildet sich nach Demselben bei der Einwirkung von concentrirter Fluorwasserstoffsäure auf Thalliumtrioxyd als dunkelolivengrüner, in Wasser und kalter Salzsäure unlöslicher Niederschlag. Beim Erhitzen bräunt es sich, schmilzt und verflüchtigt sich in höherer Temperatur, wahrscheinlich als Thalliumfluorür.

Thalliumoxydulhydrat hat Willm (4) zufällig in gröfseren Krystallen des rhombischen Systems erhalten, deren Zusammensetzung der Formel TlO + 3HO entsprach.

W. H. Miller (5) hat die Krystallformen einiger

(1) Wien. Acad. Ber. LII (2. Abth.), 644; J. pr. Chem. XCVI, 404; Chem. Centr. 1866, 240. — (2) Jahresber. f. 1864, 258. — (3) In der S. 242 angeführten Abhandlung. — (4) Ebendaselbst. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 555; Phil. Mag. [4] XXXI, 149.

(von Crookes dargestellten) Thalliumsalze bestimmt. *Salpeters. Thalliumoxydul* krystallisirt im rhombischen System. An verschiedenen Krystallen wurden beobachtet die Combinationen $\infty\breve{P}\infty \,.\, P;\ \infty P \,.\, P \,.\, 2\breve{P}2;\ \infty\breve{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, P \,.\, 2\breve{P}2;\ \infty\breve{P}\infty \,.\, \infty P \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, P \,.\, 2\breve{P}2;\ \infty\breve{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty \,.\, \infty P\ \infty\breve{P}2 \,.\, P \,.\, 2\breve{P}2$, mit den Neigungen $\infty\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 141^{0}51{,}9'$; $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 117^{0}3{,}7'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 76^{0}16'$; $P : P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt $136^{0}13'$; $P : P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 86^{0}15{,}2'$; $P : P$ im basischen Hauptschnitt $= 110^{0}5'$. Eine Richtung deutlicher Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Der Brechungsindex beträgt für den hellsten Theil des Sonnenspectrums in der Ebene des basischen Hauptschnitts und für den in dieser Ebene polarisirten Strahl ungefähr 1,817. — *Kohlens. Thalliumoxydul* krystallisirt in zu Aggregaten gruppirten Prismen, welche nur in einer Zone Flächen zeigen, wahrscheinlich aber dem rhombischen System angehören. Beobachtet wurden die Flächen $\infty\breve{P}\infty \,.\, \infty P \,.\, \infty\breve{P}2 \,.\, \infty\bar{P}2$, und die Neigungen von $\infty\breve{P}\infty : \infty P = 128^{0}32'$; $\infty\breve{P}\infty : \infty\breve{P}2 = 147^{0}53'$; $\infty\breve{P}\infty : \infty\bar{P}2 = 111^{0}3'$; $\infty P : \infty P = 102^{0}56'$. Die Krystalle scheinen Zwillinge mit der Zusammensetzungsfläche ∞P zu sein; nach derselben Richtung wurde auch Spaltbarkeit beobachtet. — *Schwefelcyanthallium* krystallisirt im quadratischen System; die Krystalle zeigen in Folge ungleichmäfsiger Ausbildung monoklinometrischen Habitus. Beobachtet wurden die Combinationen $\infty P \,.\, P\infty;\ \infty P\infty \,.\, \infty P \,.\, P\infty$ und die Neigungen $\infty P\infty : P\infty = 128^{0}20{,}3'$; $\infty P : P\infty = 116^{0}1'$; $P\infty : P\infty = 127^{0}58'$; $P\infty : P\infty$ im basischen Hauptschnitt $= 76^{0}40{,}6'$. Zwillinge finden sich mit der Zusammensetzungsfläche $P\infty$; deutliche Spaltbarkeit ist nicht wahrnehmbar.

Thalliumverbindungen.

Nach A. Lamy (1) bilden die phosphors. Salze des

(1) Compt. rend. LX, 741; Bull. soc. chim. [2] IV, 198; J. pharm. [4] I, 481; Zeitschr. Chem. 1865, 388; Chem. Centr. 1865, 597; Phil. Mag. [4] XXIX, 379; ausführlicher Ann. ch. phys. [4] V, 410.

Thalliumverbindungen.

Thalliumoxyduls eine eben so vollständige Reihe wie die der Alkalien, welchen sie sich durch ihr Verhalten in der Wärme anschliefsen. Sie sind sämmtlich farblos, fast alle leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Aus ihrer concentrirten wässerigen Lösung wird durch Salpetersäure ein krystallinischer Niederschlag von salpeters. Thalliumoxydul, durch caustische Alkalien (nicht aber durch kohlens., und nicht durch caustische bei Gegenwart von kohlens.) schwerlösliches basisch-phosphors. Salz gefällt. — *Neutrales phosphors. Thalliumoxydul.* Neutralisirt man verdünnte Phosphorsäure in der Siedehitze mit kohlens. Thalliumoxydul, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung bis zur Syrupconsistenz zuerst Krystalle des wasserfreien Salzes, später solche mit 1 Aeq. Krystallwasser ab. — *A. Wasserhaltiges Salz*, $2TlO, HO, PO_5 + HO$, wird wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Es schmilzt ohne Gewichtsverlust bei 145^0, verliert bei 170^0 unter Aufblähen das Krystallwasser (womit es zugleich seine Leichtlöslichkeit einbüfst) und geht in der dunklen Rothglühhitze in glasiges pyrophosphors. Salz über. — *B. Wasserfreies Salz*, $2TlO, HO, PO_5$. Es ist in der Wärme leicht in der concentrirten Mutterlauge löslich, in Wasser aber sehr wenig und wie es scheint unter theilweiser Zersetzung in basisches und saures Salz. Es schmilzt schwieriger als das Salz A; nach dem Rothglühen hinterläfst es eine krystallinische opake Masse von pyrophosphors. Salz. — *Saures phosphors. Thalliumoxydul*, $TlO, 2HO, PO_5$, bildet sich, wenn das neutrale Salz mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction versetzt wird. Es krystallisirt aus der verdampften Lösung in perlmutterglänzenden Blättern, ist leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Bei 190^0 schmilzt es unverändert und geht bei stärkerem Erhitzen zunächst in saures pyrophosphors., in der Glühhitze in metaphosphors. Salz über. — *Basisch-phosphors. Thalliumoxydul*, $3TlO, PO_5$,

ist das von Crookes (1) beobachtete Salz. Es bildet sich bei dem Vermischen gesättigter Lösungen von gewöhnlichem phosphors. Natron und schwefels. Thalliumoxydul (wie Lamy vermuthet, neben phosphors. Doppelsalzen von Natron und Thalliumoxydul, da die Flüssigkeit nach der Fällung alkalisch reagirt) als krystallinischer seideglänzender Niederschlag; ferner (neben phosphors. Thalliumoxydulammoniak) bei der Behandlung der vorhergehenden Salze mit überschüssigem Ammoniak. Durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. metaphosphors. Salz mit 2 Aeq. kohlens. Thalliumoxydul bis zum Aufhören der Gasentwickelung und Ausgiefsen der erstarrenden Masse wird es in 1 bis 2 Centimeter langen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt in der Rothglühhitze zu einer gelbrothen Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen weifsen Salzmasse vom spec. Gew. 6,89 bei 10° erstarrt. Von Wasser wird es selbst in der Siedehitze nur sehr wenig gelöst. — *Phosphors. Thalliumoxydulammoniak* krystallisirt aus der Mutterlauge von der Fällung des basischen Natronsalzes mittelst Ammoniak in grofsen durchsichtigen Prismen. Nach dem Glühen hinterläfst es metaphosphors. Thalliumoxydul. — *Neutrales pyrophosphors. Thalliumoxydul*, $2\,TlO, PO_5$, bleibt bei starkem Erhitzen des neutralen phosphors. Salzes A als glasige, in Wasser leichtlösliche Masse zurück und krystallisirt aus der zur Syrupdicke verdampften Lösung langsam in verworrenen Nadeln; durch Wasser werden die Krystalle unter Abscheidung eines weifsen Niederschlages zersetzt. Aus dem neutralen phosphors. Thalliumoxydul B wird das pyrophosphors. Salz mit abweichenden Eigenschaften, als opake Masse von krystallinischer Structur erhalten, deren Lösung durch Verdunsten grofse durchsichtige Prismen liefert, welche durch reines Wasser ebenfalls zersetzt werden. — *Saures pyrophosphors. Thallium-*

Thalliumverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1862, 186; f. 1863, 252.

Thalliumverbindungen. *oxydul*, TlO, HO, PO_5, entsteht bei vorsichtigem Erhitzen des sauren phosphors. Salzes. Es ist noch leichter löslich als das vorhergehende und krystallisirt aus der sauer reagirenden Lösung in kurzen Prismen. — *Metaphosphors. Thalliumoxydul*, TlO, PO_5, existirt in zwei verschiedenen Modificationen. Die erste bleibt bei dem Glühen des sauren phosphors. Salzes als glasige opalisirende, in Wasser sehr schwerlösliche Masse zurück, deren Lösung Eiweifs nicht direct, sondern erst nach Zusatz von gewöhnlicher Phosphorsäure fällt. Die zweite wird durch Glühen des phosphors. Thalliumoxydulammoniaks als leichtlösliches Glas erhalten, dessen stark sauer reagirende Lösung durch Verdunsten keine Krystalle liefert und Eiweifs unmittelbar fällt. Die erste schwerlösliche Modification geht durch Schmelzen mit einigen Tropfen gewöhnlicher Phosphorsäure in die zweite lösliche über. — Lamy sieht in den Eigenschaften der phosphors. Salze des Thalliumoxyduls einen weiteren Beleg dafür, dafs das Thallium der Gruppe der Alkalimetalle zuzurechnen ist.

Arsens. Thalliumoxydul, $TlO, 2HO, AsO_5$, entsteht nach Willm (1) beim Kochen von Thalliumtrioxyd mit arseniger Säure und Wasser und krystallisirt aus der verdampften Lösung in harten glänzenden Nadeln. Es verändert sich nicht bei 150°. In Wasser ist es leichtlöslich; die wässerige Lösung erstarrt durch Zusatz von Ammoniak zu einem Magma feiner Krystalle des basischen Salzes $3TlO, AsO_5$. — *Zweifach-chroms. Thalliumoxydul*, TlO, Cr_2O_6, wird aus einer Lösung des neutralen Salzes in kochender verdünnter Schwefelsäure in mikroscopischen orangerothen Krystallen erhalten; dreifach-chroms. Salz, $2TlO, 3Cr_2O_6$, entsteht bei Anwendung von etwas concentrirterer Schwefelsäure. — *Oxals. Kupferoxyd-Thalliumoxydul*, $C_4TlCuO_8 + 2HO$, krystallisirt aus einer Lösung von kohlens. Kupfer-

(1) In der S. 242 angeführten Abhandlung.

oxyd in zweifach-oxals. Thalliumoxydul (1), oder von oxals. Kupferoxyd und neutralem oxals. Thalliumoxydul in zarten abgeplatteten Nadeln; bei dem Umkrystallisiren wird es theilweise zersetzt. Thalliumverbindungen.

M. Hebberling (2) hat Beiträge zur Kenntnifs des analytischen Verhaltens der Thalliumverbindungen geliefert. Neutrale Lösungen der Thalliumoxydulsalze mit stärkeren Säuren werden durch Schwefelwasserstoff theilweise (das schwefels. Salz zu etwa $^1/_3$), mit starken Säuren angesäuerte gar nicht, die Lösung des Thalliumoxyduls in Essigsäure oder Kohlensäure dagegen, ebenso wie alkalische Lösungen vollständig gefällt. Schwefelammonium färbt die Lösung zuerst rothbraun; bei gröfserem Zusatz sowie in der Siedehitze entsteht ein rothbrauner, allmälig schwarz werdender Niederschlag; Schwefelkalium giebt sogleich eine schwarze Fällung. Das unter den genannten Bedingungen gebildete amorphe, leicht zusammenballende Schwefelthallium ist schwarz, sehr leicht oxydirbar und bei 100° im feuchten Zustande zuweilen verglimmend; es ist unlöslich in Schwefelammonium, ätzenden und kohlens. Alkalien und in Cyankalium, von Essigsäure wird es nur schwierig angegriffen, von stärkeren verdünnten Säuren dagegen leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Eine kalte, nicht zu verdünnte, mit einer Spur von Schwefelsäure angesäuerte Lösung des schwefels. Thalliumoxyduls giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff glänzende schwarzblaue, unter dem Mikroscop als Tetraëder erkennbare Blättchen von reinem Schwefelthallium, TlS, das beständiger ist als die amorphe Verbindung. — Nach Hebberling löst sich 1 Th. *Thalliumchlorür*, TlCl,

(1) Jahresber. f. 1864, 254. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 11; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 657; N. Arch. ph. nat. XXIII, 118.

Thalliumverbindungen.

bei	0°	16°	16°,5	100°
in	504	377	359	63 Th. Wasser (1).

Die wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt. — *Thalliumjodür*, TlJ, löst sich

bei 16° bis 17°	100°	bei 19°
in 11676	804 Th. Wasser	in 18934 Th. 98procent. Weingeist.

Ueberschüssiges Jodkalium scheint die Löslichkeit des Thalliumjodürs etwas zu verringern. Eine neutrale Lösung, die in 1000 Th. nur 0,0105 Th. schwefels. Thalliumoxydul enthält, wird durch Jodkalium noch sichtbar gefällt, eine saure Lösung von gleicher Stärke nur gelb gefärbt und eine alkalische weder gefärbt noch gefällt. Jodkalium ist daher, nach der spectroscopischen Prüfung, als das empfindlichste Reagens für Thalliumoxydul zu betrachten. Bei 190° nimmt das Thalliumjodür ohne Gewichtsverlust eine scharlachrothe Farbe an, schmilzt bei stärkerem Erhitzen zu einer tiefrothen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen rothen Masse, die nach einigen Stunden wieder gelb wird. In noch höherer Temperatur verdampft es unter theilweiser Zersetzung. — *Thalliumsesquichlorid* erfordert nach Hebberling bei 17° 346 Th. Wasser zur Lösung. In einem Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt wird es unter Entwickelung von Salzsäure und Verflüchtigung von Schwefel in schwarzes Schwefelthallium verwandelt. Die wässerige Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff nur eine geringe mennigrothe, allmälig dunkler werdende Fällung, die in der Siedehitze unter Zurücklassung von Schwefel wieder verschwindet. Durch Schwefelammonium und Schwefelkalium wird die Lösung vollständig gefällt. — *Thalliumtrichlorid* zeigt gegen Reagentien das Verhalten der Thalliumtrioxydsalze (vgl. S. 252 ff.).

Thalliumtrichlorid, $TlCl_3$, verbindet sich, wie Nicklès (2) gefunden hat, mit den alkalischen Chlormetallen ebenfalls zu krystallisirbaren, farblosen, im Sonnenlicht

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 256. — (2) J. pharm. [4] I, 26.

Thalliumverbindungen.

durch Bildung von Thalliumtrioxyd leicht veränderlichen Doppelsalzen, welche in Lösung das weiter unten beschriebene Verhalten der Thalliumtrioxydsalze zeigen. *Ammoniumthalliumtrichlorid*, $3 NH_4Cl$, $TlCl_3 + 4 HO$, wird bei dem Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Thalliumchlorür und vielem Salmiak unter gleichzeitiger Bildung von Chlorstickstoff erhalten; leichter, indem man die früher beschriebenen Aether- und Alkoholverbindungen des Thalliumtrichlorides (1) mit Chlorammonium digerirt, wo es allmälig in grofsen sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems anschiefst, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Von dem Salz, welches Willm (2) erhalten hatte, ist dasselbe verschieden. — E. Willm (3) hat ebenfalls weitere Mittheilungen über die Verbindungen des Thalliumtrichlorides gemacht. *Kalium-Thalliumtrichlorid*, $3 KCl$, $TlCl_3 + 3 HO$, krystallisirt aus einer gemischten Lösung der beiden Chloride in modificirten Würfeln. *Kupfer-Thalliumtrichlorid*, $CuCl$, $TlCl_3$, schiefst aus einer Lösung der beiden Bestandtheile in grünen opaken Krystallen an, gleichzeitig mit durchsichtigen farblosen Prismen, die nicht näher untersucht wurden. — Die Verbindungen des Thalliumtrichlorides, -bromides und -jodides lassen sich nach Willm sämmtlich auf die beiden Typen : I. $TlCl_3$, RCl; II. $TlCl_3$, $3 RCl$ zurückführen. Zu dem Typus I. gehören das sogen. Thalliumbichlorid, $Tl_2Cl_4 = TlCl, TlCl_3$, und das Bibromid, $Tl_2Br_4 = TlBr, TlBr_3$; zu dem Typus II. das sogen. Sesquichlorid, $Tl_4Cl_6 = 3 TlCl, TlCl_3$, und das Sesquibromid, $3 TlBr$, $TlBr_3$. Den weifsen Niederschlag ($TlCl_3$, $3 NH_3$), welcher durch Ammoniak aus einer Lösung des Thalliumtrioxydes in Salmiak gefällt wird (4), betrachtet Willm als salzs. Thalliumtriamin, N_3, $Tl'''H_6$, $3 HCl$. Mit

(1) Jahresber. f. 1864, 252. — (2) Ebendaselbst, 251. — (3) In der S. 242 angeführten Abhandlung. — (4) Jahresber. f. 1863, 251.

Thalliumverbindungen.

Wasser zerfällt derselbe nach der Gleichung $TlCl_3, 3NH_3 + 3HO = TlO_3 + 3NH_4Cl$.

A. Strecker (1) hat einige Salze des sogen. Thalliumsuperoxyds (Thalliumtrioxyds) TlO_3, untersucht. Das aus der Lösung von Thalliumchlorür in kohlens. Natron durch unterchlorigs. Natron ausgefällte Thalliumtrioxyd ist wasserfrei. *Schwefels. Thalliumtrioxyd*, $TlO_3, 3SO_3 + 7HO$, scheidet sich beim Verdampfen der Lösung des Oxyds in verdünnter Schwefelsäure in farblosen dünnen Blättchen ab, welche durch Wasser schon in der Kälte unter Abscheidung von braunem Oxyd zersetzt werden. Bei 220° verliert das Salz 6 Aeq. Wasser; beim stärkeren Erhitzen verwandelt es sich in schwefels. Thalliumoxydul. *Schwefels. Thalliumtrioxyd-Natron*, $TlO_3, 3SO_3 + NaO, SO_3$, scheidet sich beim Vermischen des eben erwähnten Salzes mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Natron in farblosen Krystallnadeln ab. *Schwefels. Thalliumtrioxyd-Kali*, $TlO_3, 3SO_3 + 2(KO, SO_3)$, bildet in ähnlicher Weise dargestellt eine harte farblose Krystallkruste, die sich durch kaltes Wasser oberflächlich braun färbt und in verdünnter Schwefelsäure nur wenig löslich ist. *Oxals. Thalliumtrioxyd-Ammoniak*, $TlO_3, 3C_2O_3 + NH_4O, C_2O_3 + 6HO$, bildet sich beim Vermischen des schwefels. Salzes mit oxals. Ammoniak als weifser, in kaltem Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, beim Kochen mit Wasser verwandelt er sich unter Entwickelung von Kohlensäure in Oxydulsalz; beim Glühen hinterläfst er geschmolzenes Metall. *Salpeters. Thalliumtrioxyd*, $TlO_3, 3NO_5 + 6HO$, scheidet sich aus der concentrirten Lösung in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche durch Wasser wie beim Erhitzen auf 100° unter Abscheidung des braunen Oxyds zersetzt werden. — Eine mit weins. Natron versetzte Lösung des schwefels.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 207; im Ausz. J. pr. Chem. XCVI, 384; Chem. Centr. 1865, 881; J. pharm. [4] II, 340; Phil. Mag. [4] XXX, 256; Chem. News XII, 136; Sill. Am. J. [2] XLI, 114.

oder salpeters. Thalliumtrioxyds gibt beim Neutralisiren mit Ammoniak einen weifsen käsigen Niederschlag, der sich in mehr Ammoniak zu einer Flüssigkeit löst, aus der sich erst beim Sieden braunes Oxyd abscheidet. Kocht man dagegen Thalliumtrioxyd mit Weinsäure, so entwickelt sich Kohlensäure und Ameisensäure, während die Lösung Krystalle von weins. Thalliumoxydul absetzt. Das schwefels. Thalliumtrioxyd giebt mit chroms. Kali einen gelben, durch Wasser braun werdenden Niederschlag; mit phosphors. Natron eine weifse schleimige Fällung, die sich in Ammoniak mit gelber Farbe löst. Salpeters. Thalliumtrioxyd wird durch Ferrocyankalium zeisiggrün, durch Ferridcyankalium gelb gefällt. Die bei Gegenwart von Weinsäure oder Phosphorsäure erhaltenen ammoniakalischen Lösungen des Thalliumtrioxyds geben mit Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff einen braunen, beim Kochen zu einer metallisch glänzenden Kugel zusammenschmelzenden Niederschlag, der sich in heifser verdünnter Schwefelsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel löst. Jodkalium giebt in der weinsäurehaltigen ammoniakalischen Lösung des Thalliumtrioxyds einen schwarzen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit in Thalliumjodür übergeht, dem etwas Jodoform beigemengt ist. Thalliumverbindungen.

Auch Willm (1) hat die Verbindungen des Thalliumtrioxydes mit Säuren untersucht. Nach Seiner Beobachtung scheiden sich aus einer heifs bereiteten Auflösung des Trioxydes in mäfsig concentrirter Schwefelsäure zuerst feine Nadeln eines Salzes $TlO_3, S_2O_6 + 5HO$ ab, später ein Doppelsalz von schwefels. Thalliumoxydul und -Trioxyd in durchsichtigen prismatischen Krystallen, zugleich mit einem amorphen pulverigen Salz, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $TlO_3, S_2O_6 + 3HO$ entspricht. Er-

(1) In der S. 242 angeführten Abhandlung.

Thalliumverbindungen. hitzt man eine Lösung von schwefels. Thalliumoxydul mit einer genügenden Menge von Bleisuperoxyd oder Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure, so werden aus der filtrirten und durch Verdampfen concentrirten Lösung krystallinische Krusten eines Salzes von der Formel $2\,TlO_3, 3\,S_2O_6$ erhalten. Das krystallisirte *salpeters. Thalliumtrioxyd* hat nach Willm die Formel $TlO_3, 3\,NO_5 + 8\,HO$. (Vgl. S. 252.) *Phosphors. Thalliumtrioxyd*, $TlO_3, PO_5 + 4\,HO$, wird beim Verdünnen der mit Phosphorsäure versetzten Lösung des salpeters. Salzes als weißer, sehr voluminöser „gallertiger Niederschlag von krystallinischem Aussehen" gefällt. In Wasser ist es unlöslich, in concentrirter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure dagegen löslich. Ammoniak fällt aus der salzs. Lösung zuerst ein grünes basisches Salz von der Formel $2\,TlO_3, PO_5 + 5\,HO$, später braunes Trioxyd. *Arsens. Thalliumtrioxyd*, $TlO_3, AsO_5 + 4\,HO$, wird in gleicher Weise wie das phosphors. Salz erhalten und bildet einen citrongelben, gelatinösen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Ammoniak fällt aus der salzs. Lösung zuerst ein voluminöses krystallinisches Salz, das sich von dem vorhergehenden nur durch einen Gehalt an Krystallwasser und Ammoniak zu unterscheiden scheint, bei weiterem Zusatz gelbes neutrales Salz und zuletzt einen braunen Niederschlag. *Essigs. Thalliumtrioxyd*, $TlO_3, C_4H_3O_3 + 3\,HO$, krystallisirt bei der freiwilligen Verdunstung einer in der Siedehitze bereiteten Lösung des Trioxydes in concentrirter Essigsäure in farblosen Tafeln des rhombischen Systems (zuweilen sind diese von kleinen prismatischen Krystallen, wahrscheinlich des Oxydulsalzes, begleitet). Die Krystalle werden an der Luft oberflächlich rasch gebräunt; schneller erfolgt die Zersetzung in Essigsäure und Thalliumtrioxyd in der Wärme, bei 100° ist sie nahezu vollständig. Auch durch Wasser wird das Salz sogleich in seine Bestandtheile zerlegt. Erhitzt man Thalliumtrioxyd mit einer Lösung von Oxalsäure, so scheidet sich *oxals. Thalliumtrioxyd* rasch als weißes krystallinisches, selbst in

siedendem Wasser fast unlösliches Pulver ab, identisch mit dem durch Oxalsäure aus der Lösung der übrigen Thalliumtrioxydsalze gefällten Niederschlag (s. unten). Willm erhielt dieses Salz zwar nur mit oxals. Thalliumoxydul gemengt, legt demselben jedoch nach Seinen analytischen Resultaten die Formel $2 TlO_3, 3 C_4O_6$ bei. — Bezüglich des allgemeinen Verhaltens der Thalliumtrioxydsalze giebt Willm noch Folgendes an. Ammoniak, sowie die reinen und kohlens. fixen Alkalien fällen das Trioxyd vollständig als braunen gelatinösen Niederschlag. Salzsäure, Chlormetalle und Brommetalle verändern die reinen Lösungen nicht; bei Gegenwart von Oxydulsalz wird Sesquichlorid oder -Bromid gefällt. Oxalsäure erzeugt einen pulverigen weißen, Phosphorsäure einen gelatinösen weißen und Arsensäure einen gelatinösen gelblichen Niederschlag, welche Fällungen nur bei Gegenwart von viel freier Säure schwerlöslich sind und daher nicht immer durch die entsprechenden alkalischen Salze erhalten werden. Schwefelcyankalium giebt in sauren Lösungen einen schwarzgrauen, in sehr schwach sauren einen gelben Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser unter Reduction zu Oxydulsalz löst. Chroms. Kali giebt keine Fällung. Vgl. auch S. 253. Thalliumverbindungen.

Reines Eisen von silberweißer Farbe und großem Glanz wird nach Stahlschmidt (1) erhalten, wenn man Stickstoffeisen im Wasserstoffstrom mäßig (nicht bis zum Schmelzpunkte des Bleis) erhitzt. Dasselbe hat das specif. Gewicht 6,03. Es ist so weich, daß es selbst in dicken Stücken mit dem Messer zerschnitten werden kann. An der Luft oxydirt es sich leichter als gewöhnliches Eisen, besonders in der Wärme und bei Gegenwart von Wasserdampf; auch ist es hygroscopisch. Eisen.

(1) In der S. 258 angeführten Abhandlung.

Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen.

H. Hahn (1) schliefst aus dem Verhalten des Roheisens bei der Behandlung mit Säuren (2), dafs in demselben mehrere Kohlenstoffverbindungen (z. B. Fe_4G, Fe_2G, FeG) und mehrere Siliciumeisen mit freiem Eisen gemengt sind.

Nach T. L. Phipson (3) ist das Silicium im Roheisen, wie der Kohlenstoff, in zwei verschiedenen Zuständen enthalten, als gebundenes oder a Silicium und als freies oder b Silicium. Ein bedeutender Gehalt an a Silicium macht das Roheisen zur Stahlbereitung unbrauchbar. Bei der Auflösung des Roheisens in Königswasser geht nach Phipson die aus dem a Silicium entstandene Kieselsäure in Lösung, während die von dem freien Silicium herrührende abgeschieden wird; auf diesem Wege soll eine gesonderte Bestimmung der beiden Modificationen möglich sein. In einer späteren Notiz (4) erläutert Phipson Seine Angabe dahin, dafs a und b Silicium nicht als verschiedene allotropische Zustände zu betrachten sind, sondern a Silicium das in der Form von Siliciumeisen, b Silicium das mit Sauerstoff verbundene (und als kiesels. Eisen vorhandene) Metalloïd bezeichnet.

De Cizancourt (5) erklärt die Unterschiede im Verhalten des Roheisens, Stahls und Schmiedeeisens durch die Annahme zweier allotropischen Modificationen des Eisens. Das Spiegeleisen enthält nach Ihm Ferrosum (Fe = 28), das graue Roheisen und das Schmiedeeisen enthalten Ferricum (Fe_2 = 56), der Stahl besteht aus Ferrosum und Ferricum zu gleichen Atomen. De Cizancourt beschreibt eingehend die Eigenschaften, welche Er diesen

(1) Chem. Centr. 1865, 525. — (2) Jahresber. f. 1864, 264. — (3) Compt. rend. LX, 1030; J. pr. Chem. XCVII, 316; Zeitschr. Chem. 1865, 639; Chem. Centr. 1865, 764; Dingl. pol. J. CLXXVII, 388; Chem. News XI, 278. — (4) Compt. rend. LXI, 803. — (5) Compt. rend. LXI, 578, 706; Instit. 1865, 338, 364; Dingl. pol. J. CLXXIX, 198, 320; Chem. News XII, 196.

allotropischen Zuständen beilegt, und leitet aus den so erhaltenen Prämissen die Grundsätze einer rationellen Metallurgie des Eisens ab. Wir beschränken uns für jetzt auf diese Hinweisung. Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen.

F. Margueritte (1) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen (2) über die Einwirkung des Kohlenstoffs und Kohlenoxydes auf Eisen bezüglich der Stahlbildung durch den Cämentationsprocefs in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt.

Auch H. Caron hat die wichtigsten Resultate Seiner Untersuchungen (3) über Stahl im Zusammenhang dargelegt (4). Er bespricht das Verhalten, welches die im Eisen gewöhnlicher vorkommenden fremden Substanzen gegen dasselbe in der Schmelzhitze zeigen, den Einflufs den dieselben auf die Eigenschaften des Stahls haben, die Veränderungen, welchen der Stahl beim Härten und Anlassen unterliegt, und die Gesichtspunkte, welche sich aus den jetzt bekannten Thatsachen für die Stahlbereitung ergeben. Wir heben aus Seiner Abhandlung Folgendes hervor. In gutem Stahl befindet sich der Kohlenstoff vor dem Härten in einem Zustand inniger Vertheilung oder Lösung, bei dem Härten geht er plötzlich in chemische Verbindung ein. Bor, Silicium, Phosphor, Schwefel und Arsen haben neben ihrer Eigenschaft, das Eisen leichtflüssiger und härter zu machen, zugleich die andere, die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen zu hindern. Eisen mit einem erheblichen Gehalt an diesen Stoffen ist daher zur Erzeugung eines guten Cämentstahls unbrauchbar, weil dieselben bei einmaligem oder wiederholtem An-

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 55. — (2) Jahresber. f. 1864, 258. — (3) Jahresber. f. 1860, 688; f. 1861, 286 ff.; f. 1863, 262; f. 1864, 259. — (4) In Seiner von der Belgischen Academie gekrönten und veröffentlichten Preisschrift: Recherches sur la constitution chimique des aciers (Rapports de MM. Stas, de Koninck et Dewalque). Bruxelles 1865.

Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen.

lassen den Kohlenstoff als Graphit wieder abscheiden. Der geringe, nach Caron in allen Eisensorten (in der Form von Cyanstickstofftitan) vorkommende Stickstoffgehalt ist ohne Einflufs auf deren Eigenschaften und ist überdiefs im Stahl nicht erhöht. Russisches Schmiedeeisen, welches 0,011 pC. Stickstoff enthielt, ergab, nachdem es durch kalihaltiges Cämentirpulver in Stahl verwandelt war, 0,010 pC., mit ammoniakalischem Cämentirpulver geglüht 0,030 pC.; geschmolzen und gegossen enthielt diese dritte Probe ebenfalls nur 0,011 pC. Auch das Metall des bei dem Cämentirprocefs nach Caron allein wirksamen Cyanürs geht, wie Derselbe für ein barythaltiges Cämentirpulver nachgewiesen hat, nicht in den Stahl ein. Mangan (und Wolfram) wirkt in doppelter Weise, indem es einerseits durch seine eigene Verwandtschaft zu Kohlenstoff die Verbindung desselben mit dem Eisen erleichtert, andererseits bei Luftzutritt den Schwefel- und Siliciumgehalt oxydirt und in die Schlacke überführt. Alle vorzüglichen Stahlsorten enthalten daher nur Spuren von Silicium und Schwefel und fast alle Spuren von Mangan. Bezüglich der detaillirten Begründung von Caron's Ansichten, welchen Stas (1) vollständig beistimmt, sowie bezüglich Seiner Widerlegung von Fremy's Hypothesen verweisen wir auf die früheren Jahresberichte. — Von einer auf die Constitution des Roheisens und des Stahls bezüglichen Abhandlung Jullien's ist bis jetzt nur eine Inhaltsanzeige gegeben (2).

Stickstoffeisen.

C. Stahlschmidt (3) hat das Stickstoffeisen einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Er erhielt dasselbe sowohl nach dem von Regnault (4) und Fremy (5)

(1) In der S. 257 angeführten Preisschrift; ferner Instit. 1865, 189. — (2) Compt. rend. LX, 159; Bull. soc. chim. [2] III, 220. — (3) Pogg. Ann. CXXV, 37; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 436; Chem. Centr. 1865, 643; Phil. Mag. [4] XXX, 249. — (4) In Dessen Cours élémentaire de chimie, 3ème édition, Paris 1851, III, 47. — (5) Jahresber. f. 1861, 283.

beschriebenen Verfahren, als durch die Einwirkung von Ammoniak auf metallisches Eisen oder Eisenoxyd. Sublimirtes Eisenchlorür absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur das Ammoniakgas mit grofser Begierde unter Bildung von Eisenchlorürammoniak, welches bei gelindem Erhitzen im Ammoniakstrom wieder zerfällt und das Eisenchlorür als poröse hellgelbe Masse hinterläfst; bei einer höheren, unter der dunkelen Rothglühhitze liegenden Temperatur findet die Umwandlung in Stickstoffeisen statt. Erhitzt man noch kurze Zeit, wenn dieselbe vollständig ist (was bei dünnen Lagen des Eisenchlorürs schnell erfolgt und an dem Verschwinden der Salmiakdämpfe erkannt wird), und läfst man hierauf im Ammoniakstrom erkalten, so besitzt das Product den höchsten erreichbaren, der Formel NFe_4 entsprechenden Stickstoffgehalt. Bei Behandlung gröfserer Mengen von Eisenchlorür wird, da diese zur vollständigen Zersetzung eine höhere Temperatur erfordern und das Stickstoffeisen in höherer Temperatur wieder zerfällt, ein Gemenge von Eisen und Stickstoffeisen erhalten. Auch das metallische Eisen geht durch gelindes Erhitzen im Ammoniakstrom bei einer Temperatur, die zur Zersetzung des Ammoniaks eben ausreicht, langsam (nach etwa fünfstündigem Ueberleiten) aber vollständig in Stickstoffeisen über; in gleicher Weise wird das Eisenoxyd verwandelt. Da poröses reines Eisen beim Erhitzen in einem Strom von trockenem Stickgas nichts davon aufnimmt, und das Eisenoxyd ebensowenig in Stickstoffeisen übergeht, wenn es in einem Strom von Stickstoff und Wasserstoff mehrere Stunden lang erhitzt wird, so scheint der Stickstoff nur im Momente des Freiwerdens zur Verbindung mit Eisen befähigt zu sein. Das Stickstoffeisen entsteht aus Eisenchlorür und Ammoniak nach der Gleichung: $4FeCl + 2NH_3 = NFe_4 + 4HCl + 2H + N$, aber, wie Stahlschmidt für wahrscheinlich hält, durch successives Zerfallen des Ammoniaks, Reduction des Eisenchlorürs und Verbindung des Eisens mit Stickstoff, beide im Momente des Frei-

Stickstoffeisen.

Stickstoffeisen. werdens. Es bildet ein graues Pulver oder dünne Blättchen, zuweilen auch eine compacte, sehr spröde silberweifse Masse; es läfst sich leicht zum feinsten Pulver zerreiben das in eine Flamme gestreut mit glänzender Lichtentwickelung verbrennt. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es schon bei niedriger Temperatur unter Bildung von Ammoniak zu reinem Eisen reducirt; ein Rückhalt von Eisenchlorür veranlafst hierbei die Entwickelung von Salmiakdämpfen. Für sich oder in einem Strom von Stickstoff oder Ammoniak geglüht, giebt es allen Stickstoff wieder ab (die letzten Reste entweichen schwierig), woraus sich die vorliegenden abweichenden Angaben (1) über die Zusammensetzung des Stickstoffeisens, sowie über das Verhalten des Eisens zu Ammoniak erklären. In Wasserdampf geglüht liefert es Eisenoxydoxydul und Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich langsam und theilweise; von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickoxyd gelöst, von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff, aber den Angaben von Despretz entgegen nicht von Stickstoff, wie die Gleichung: $NFe_4 + 5 HCl = 4 FeCl + NH_4Cl + H$ veranschaulicht. Verbindungen des Stickstoffeisens (welches sich als Eisenammonium betrachten läfst) zu erhalten, ist Stahlschmidt nicht gelungen. Chlor, Brom und Jod wirken bei Gegenwart von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein, in der Wärme zersetzen sie es unter Entwickelung von Wasserstoff, Bildung von Ammoniak- und Eisenoxydsalz und wahrscheinlich unter Freiwerden von Stickstoff; Chlor-, Brom- oder Jodstickstoff treten dabei nicht auf. Die Wasserstoffentwickelung erklärt Stahlschmidt durch die Annahme, dafs in der wässerigen Lösung der Haloïde eine Wasserstoffsäure neben einer Sauerstoffverbindung enthalten sei. Derselbe

(1) L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) III, 244; Jahresber. f. 1852, 398.

Stickstoffeisen.

bespricht dann das von Fremy im Stahl angenommene Kohlenstickstoffeisen. Er hält die Angabe, dafs Stickstoffeisen durch Glühen in Leuchtgas, und reines Eisen durch Erhitzen in einem Gemenge von Ammoniak und Leuchtgas in Stahl übergehe, für irrig, sofern die Zersetzung des Stickstoffeisens schon bei niedrigerer Temperatur erfolgt. Allerdings kann im letzteren Falle eine Masse zurückbleiben, die in Wasserstoff geglüht Ammoniak liefert, aber dieselbe ist entweder nur kohlehaltiges Eisen mit einem geringen Gehalt an Stickstoffeisen, oder sie ist Stahl, gebildet durch das aus dem Leuchtgas und Ammoniak in hoher Temperatur entstandene Cyanammonium. Auch das kohlenhaltige Eisen nimmt beim Erhitzen im Ammoniakgas eine bestimmte, von der Temperatur abhängige Menge Stickstoff auf; dieser Stickstoff ist jedoch nicht mit dem Kohlenstoff verbunden und tritt nicht stahlbildend auf. Uebrigens scheint ein merklicher Stickstoffgehalt des Eisens auf dessen Eigenschaften ohne erheblichen Einflufs zu sein, wahrscheinlich weil derselbe als Stickstoffeisen vorhanden und in der Masse des Metalls ungleichförmig vertheilt ist; Eisen mit 0,9 pC. Stickstoff fand Stahlschmidt weich und von gewöhnlichem Eisen nicht abweichend. Als hauptsächliches Argument gegen Fremy's Ansicht betrachtet Derselbe die Unveränderlichkeit des Stahls beim Glühen im trockenen Wasserstoff (1), während das Stickstoffeisen sowohl als das Kohlenstickstoffeisen (nach Fremy) durch Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak zersetzt werden. Stahlschmidt schliefst, dafs es ebenso an Beweisen für die Nothwendigkeit des Stickstoffs als stahlbildender Körper, wie für dessen allgemeines Vorkommen im Stahl fehlt und dafs ein etwaiger Stickstoffgehalt auf einer Beimischung von Stickstoffeisen beruht (vgl. S. 258).

(1) Jahresbericht f. 1861, 291.

Eisenchlorid. Krystallisirtes Eisenchlorid, $Fe_2Cl_3 + 6HO$, schmilzt nach Ordway (1) bei 31°, das Salz $Fe_2Cl_3 + 12HO$ dagegen erst bei 35°,5.

Attfield (2) hat über die Darstellung der officinellen Eisenchloridlösung Mittheilung gemacht.

Eisenoxydoxydul. Beaujeu und Mène (3) fanden dünne Blättchen von Eisenhammerschlag, welche bei dem Walzen von glühendem Eisen absprangen, aus Fe_2O_3 34,5 pC., FeO 64,6 pC., SiO_3, Al_2O_3 9 pC., PO_5 1 pC. bestehend. Sie leiten aus diesen Zahlen für das reine Eisenoxydoxydul irrthümlich die Formel 5 FeO, Fe_2O_3 ab (das richtig berechnete Verhältnifs ist 4,16 FeO, Fe_2O_3). Zwei Schichten waren an diesem Hammerschlag nicht zu unterscheiden; sein spec. Gew. betrug 4,645.

Eisen. Salze desselben. Zur Darstellung des als Heilmittel benutzten pyrophosphors. Eisenoxyd-Natrons fällt W. H. Milck (4) 13 Th. Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,44, die mit 78 Th. Wasser verdünnt wurden, mit einer Lösung von 6 Th. pyrophosphors. Natron in 120 Th. Wasser, digerirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in gelinder Wärme mit 4 Th. pyrophosphors. Natron und 30 Th. Wasser, verdampft die klare Lösung im Wasserbad zum dünnen Syrup und bringt sie auf flachen Tellern durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne. Das Doppelsalz bleibt in harten gelblichen Schuppen zurück, die sich langsam aber vollständig in Wasser lösen. Durch Fällen einer concentrirten Lösung mit dem vierfachen Volum 95procent. Weingeist wird die Verbindung als käsiger Niederschlag erhalten. Milck fand den Wassergehalt des lufttrockenen Präparates der Formel $2(2NaO, PO_5) + 2Fe_2O_3, 3PO_5 + 20HO$ entsprechend. Die leicht zersetzbare Lösung hat eine grünlichgelbe, bei auf-

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 329; Zeitschr. Chem. 1866, 28. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VI, 396. — (3) Compt. rend. LXI, 1135. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 54; Zeitschr. Chem. 1866, 28.

Eisen. Salze desselben.

fallendem Licht röthliche Farbe und schwach saure Reaction. Chlornatrium scheidet aus derselben das Salz wieder ab; Eisenchlorid fällt pyrophosphors. Eisenoxyd, Säuren fällen weifses phosphors. Eisenoxyd, Schwefelcyankalium einen weifsen gallertigen, im Ueberschufs des Eisensalzes löslichen Niederschlag. Durch Ammoniak nimmt die selbst sehr verdünnte Lösung eine röthliche Färbung an und läfst sich dann ohne Zersetzung in der Siedehitze verdampfen; wird der bei dem Erkalten sich abscheidende rothe Niederschlag durch Zusatz von Ammoniak gelöst, so liefert die Flüssigkeit durch Verdunstung ein leichtlösliches Ammoniaktripelsalz. — Rieckher (1) hat ohne Erfolg versucht, das pyrophosphors. Eisenoxyd-Natron krystallisirt zu erhalten. Die Lösung des Salzes wird nach Ihm nicht gefällt durch kohlens. Ammoniak und doppeltkohlens. Alkalien, Schwefelcyankalium, phosphors. Natron, essigs. und bernsteins. Alkalien; frisch gefällter kohlens. Baryt scheidet aus derselben kein Eisenoxyd ab. Durch metallisches Eisen wird sie nicht, wohl aber, unter Bildung eines weifsen Niederschlages, durch Zinnchlorür reducirt.

J. M. Ordway (2) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen untersucht. Schmiedeeisen (in Drehspänen oder als Draht) wird durch verdünnte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,03 bis 1,06 entweder unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Oxydulsalz, oder unter Entwickelung von Stickoxyd unter Bildung von Oxydsalz, oder ohne alle Gasentwickelung angegriffen; zuweilen wird beim Beginn der Einwirkung Wasserstoff, später aber Stickoxyd entbunden, in welchem Falle die Lösung Oxydul- und Oxydsalz enthält. Salpeters. Ammoniak, das immer nur in sehr geringer Menge auftritt, kann bei jeder dieser Reactionen gebildet werden; salpetrigs. Salze wurden niemals beobachtet. Die Bedingungen, von welchen

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 1. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 316.

Eisen. Salze desselben.

die eine oder die andere Angriffsweise abhängig ist, hat Ordway nicht ermittelt; die Wasserstoffentwickelung beruht nach Seiner Vermuthung auf einem Schwefelgehalt des Eisens, da dem Wasserstoff immer Spuren von Schwefelwasserstoff beigemischt sind. — Die Passivität des Schmiedeeisens und Stahls ist nach Ordway für eine Salpetersäure von bestimmtem spec. Gew. an ganz bestimmte Temperaturen gebunden. Sie tritt z. B. mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 bei 31° nach kurzer Einwirkung ein; war die Anfangstemperatur 32°, so zeigt sie sich nicht; eine farblose Säure vom spec. Gew. 1,42 bewirkte Passivität bei 55°, nicht aber bei 56°; in rother rauchender Säure vom spec. Gew. 1,42 blieb Eisen noch bei 82° passiv, bei 83° wurde es gelöst. Mit Roheisen wurden so scharfe Grenzen nicht wahrgenommen.

Salpeters. Eisenoxydul wird nach Ordway (1) am besten durch Auflösen von Schwefeleisen in Salpetersäure von einem unter 1,12 liegenden spec. Gew. unter guter Abkühlung erhalten. Die möglichst neutrale, zuerst bei 60°, im concentrirteren Zustande aber bei niedrigerer Temperatur und mit Vorsicht zu verdampfende Lösung liefert in der Winterkälte Krystalle von der wahrscheinlichen Formel $FeO, NO_5 + 6HO$. Stark saure Lösungen werden bei dem Verdampfen leichter zersetzt. Im feuchten Zustand lassen sich die Krystalle in der Kälte unverändert aufbewahren, von der Mutterlauge getrennt gehen sie dagegen schnell in rothbraunes, basisch-salpeters. Eisenoxyd über. 100 Th. des krystallisirten Salzes lösen sich bei 0° in 50 Th. Wasser; bei 15° in 40,8 Th. (die Lösung hat das spec. Gew. 1,48); bei 25° in 33,3 Th. (die Lösung hat das spec. Gew. 1,50). — *Würfelförmiges salpeters. Eisenoxyd*, $Fe_2O_3, 3NO_5 + 12HO$ (2), wird nach Ordway immer

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 325; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 22. — (2) Jahresber. f. 1858, 371; f. 1861, 306.

Eisen. Salze desselben.

dann erhalten, wenn die Lösung eine solche Beschaffenheit hat, dafs sie aus dem krystallisirten Salz und dem Salpetersäurehydrat $NO_5, 3HO$ bestehend gedacht werden kann. Enthält sie weniger Wasser, so bilden sich keine Krystalle (1), ist sie wasserreicher, so entsteht neben dem würfelförmigen Salz auch das klinorhombische mit 18 Aeq. Wasser (2). Letzteres wird ausschliefslich erhalten, wenn die Zusammensetzung der Lösung sich durch die Formel $(Fe_2O_3, 3NO_5 + 18HO) + n(NO_5, 4HO)$ ausdrücken läfst. Das würfelförmige Salz krystallisirt ferner, wenn man die klinorhombischen Krystalle bis zu einem Gewichtsverlust von 14 pC. verdampft und der Flüssigkeit ein gleiches Volum Salpetersäure $(NO_5, 3HO)$ zusetzt, oder wenn man 1 Aeq. des geschmolzenen klinorhombischen Salzes mit etwas mehr als 2 Aeq. Salpetersäuremonohydrat mischt. Die atmosphärische Feuchtigkeit ist während der Abkühlung und Krystallisation abzuhalten. Setzt man dem würfelförmigen Salz 6 Aeq. Wasser zu, so erwärmt sich die Mischung und erstarrt bei der Abkühlung zu dem klinorhombischen Salze. — Ordway hat nach dem hier beschriebenen Verfahren noch andere salpeters. Salze, insbesondere das Chromoxyd-, Beryllerde-, Zinkoxyd- und Manganoxydulsalz krystallisirt dargestellt, bis jetzt aber bezüglich ihres Wassergehaltes nicht näher untersucht. Salpeters. Beryllerde krystallisirt in quadratischen Octaëdern.

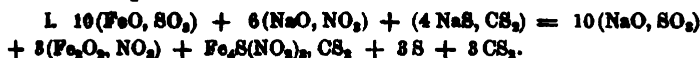
O. Löw (3) hat eine neue, Stickoxyd enthaltende Eisenverbindung beschrieben, welche sich den von Roussin (4) entdeckten anschliefst. Setzt man einer verdünnten kalten Lösung von schwefels. Eisenoxydul allmälig und unter beständigem Umrühren salpetrigs. Natron und

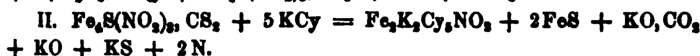
(1) Das von Scheurer-Kestner (Jahresber. f. 1862, 193) beschriebene Salz $Fe_2O_3, 3NO_5 + 2HO$ darzustellen gelang Ordway nicht. — (2) Jahresber. f. 1850, 327. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 375; Chem. Centr. 1865, 948. — (4) Jahresber. f. 1858, 195.

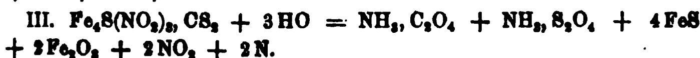
Eisen. Salze desselben

hierauf Natriumsulfocarbonat zu, erhitzt man die Mischung langsam zum Sieden und filtrirt die schwarz gefärbte Lösung, so krystallisirt beim Erkalten das neue Salz in schwarzen Nadeln, die durch Auflösen in Aether, Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser rein erhalten werden. Löw bezeichnet diese Verbindung als *Eisennitrososulfocarbonat.* Zwischen 80° und 90° verliert sie Wasser, bei etwas höherer Temperatur auch Stickoxyd; in einer Röhre erhitzt verglimmt sie unter Entwickelung von Stickoxyd, Stickstoff, kohlens. und schwefligs. Ammoniak und hinterläſst einen Rückstand von Eisenoxyd und Zweifach-Schwefeleisen. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich unter Freiwerden von Stickoxyd und Wasser. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie leichtlöslich, im Aetherdampf zerflieſslich. Die wässerige Lösung ist rein schwarz, reagirt neutral und giebt das Salz an Aether ab. In der Kälte wird sie von Säuren und Alkalien nicht erheblich verändert, in der Siedehitze aber durch Alkalien unter Entwickelung von Ammoniak, Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung eines neuen Alkalisalzes zersetzt. Chlorwasser scheidet daraus einen braunen Körper ab, der ein Gemenge verschiedener Substanzen zu sein scheint; Natriumamalgam und Phosphorcalcium entwickeln Ammoniak; Cyankalium verwandelt das Salz in der Siedehitze in Nitroprussidkalium. Mit einigen Metallsalzen giebt die Lösung Niederschläge, die sich z. Th. (wie die Quecksilberoxydul- und Kupferverbindung) leicht unter Entwickelung von Stickoxyd zersetzen; auch Eisenchlorid (nicht schwefels. Eisenoxydul) zerlegt die Lösung unter Freiwerden von Stickoxyd. Die Zusammensetzung des Eisennitrososulfocarbonats entspricht der empirischen Formel $Fe_4CS_3(NO_2)_3 + 3HO$; seine Constitution interpretirt Löw durch die rationelle Formel $Fe_4, S(NO_2)_3, CS_2 + 3HO$. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen I. die Bildung, II. die Umwandlung in

Nitroprussidmetall, und III. die Zersetzung desselben in hoher Temperatur. *Eisen. Salze desselben.*


I. $10(FeO, SO_3) + 6(NaO, NO_3) + (4\,NaS, CS_2) = 10(NaO, SO_3) + 3(Fe_2O_3, NO_3) + Fe_4S(NO_2)_3, CS_2 + 3\,S + 3\,CS_2$.


II. $Fe_4S(NO_2)_3, CS_2 + 5\,KCy = Fe_2K_2Cy_5NO_2 + 2\,FeS + KO, CO_2 + KO + KS + 2\,N$.


III. $Fe_4S(NO_2)_3, CS_2 + 3\,HO = NH_3, C_2O_4 + NH_3, S_2O_4 + 4\,FeS + 2\,Fe_2O_3 + 2\,NO_2 + 2\,N$.

Die Beziehungen des Eisennitrososulfocarbonats zu den Nitroprussidverbindungen, sowie zu Roussin's Eisendinitrosulfuret ergeben sich aus den Formeln

Nitroprussidwasserstoff	Roussin's Salz	Eisennitrososulfocarbonat
$\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right\rvert\begin{matrix}Cy_5\\NO_2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}Fe_3\\H\end{matrix}\right\rvert\begin{matrix}S_5\\(NO_2)_2\end{matrix}$	$Fe_4\left\lvert\begin{matrix}S\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\rvert CS_2$.

Löw betrachtet demnach das Eisennitrososulfocarbonat als ein Derivat des hypothetischen Sulfosalzes Fe_4S_4, CS_2. Analoge Verbindungen lassen sich mit anderen Sulfosalzen (statt des Natriumsulfocarbonats) erhalten. Antimonpersulfidnatrium liefert z. B. ein ähnliches schwarzes Salz von der wahrscheinlichen Formel $Fe_4S(NO_2)_3$, SbS_5.

Kobalt. Kobalt- und Nickelvitriol sind, nach Al. Müller (1), nicht complementär gefärbt, sofern beim Vermischen der concentrirten Lösungen ein bei gewöhnlichem Tageslicht nicht bemerkbarer Rest von Gelb bleibt.

Nickel. Neues Oxyd desselben. Frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat verwandelt sich, nach C. Wicke (2), wenn es noch freies Alkali enthält, in einer Atmosphäre von schwefliger Säure allmälig in Nickelsesquioxyd; durch Ueberschuſs von schwefliger Säure wird letzteres wieder zu Oxydul reducirt. Sehr schnell erfolgt diese auf der Ozonisation der Luft beruhende Bildung des Sesquioxydes, wenn man etwas frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat in eine ungefähr 5 Liter fassende Flasche bringt, eine alkalisch reagirende Lösung von

(1) J. pr. Chem. XCVI, 344. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 86; Chem. Centr. 1865, 493.

Nickel. Neues Oxyd desselben.

schwefligs. Natron zusetzt und mehrere Male heftig durchschüttelt. — Wicke hat ferner beobachtet (1), dafs Nickelsuperoxyd durch überschüssiges unterchlorigs. Natron bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung : $2 Ni_2O_3 + NaO, ClO = Ni_4O_7 + NaCl + O$ unter Sauerstoffentwickelung in ein höheres Oxyd Ni_4O_7 übergeht, welches beim Erwärmen der Mischung unter Sauerstoffentwickelung wieder zu dem Oxyd Ni_2O_3 reducirt, auf weiteren Zusatz von unterchlorigs. Natron unter abermaliger Entwickelung von Sauerstoff regenerirt wird. Mit einer gegebenen Menge von Nickelsesquioxyd lassen sich daher unbegrenzte Mengen der unterchlorigs. Salze zersetzen. Chlorentwickelung, wie sie Winkelblech (2) beobachtet hatte, findet bei diesen Reactionen nur dann statt, wenn die Flüssigkeit eine unzureichende Menge von Alkali enthält. — Die Einwirkung des Nickelsesquioxydes (wahrscheinlich auch die des Kobaltsesquioxydes) auf unterchlorigs. Salze findet hierdurch eine positive Erklärung. Vgl. S. 118.

Kupfer.

C. Weltzien (3) bestätigt eine Angabe in Graham-Otto's Lehrb. der Chemie (4. Aufl., II, 3. Abth., 209), wonach fein zertheiltes metallisches Kupfer von concentrirter Salzsäure, wenn auch nur sehr langsam, unter Wasserstoffentwickelung gelöst wird. Die Einwirkung erfolgt rascher, wenn salzs. Gas über glühendes, fein zertheiltes Kupfer geleitet wird. In beiden Fällen entsteht nur Kupferchlorür. Weltzien bedient sich zur Bezeichnung des Kupfers und Quecksilbers in ihren Verbindungen der folgenden Benennungen :

$\overset{''}{\text{Ɵu}}$ = 126, Cuprür	$\overset{''}{\text{Ħg}}$ = 400, Hydrargyrür
$\overset{''}{\text{Cu}}$ = 63, Cuprid	$\overset{''}{\text{Hg}}$ = 200, Hydrargyrid.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 303. — (2) Ann. Ch. Pharm. XIII, 255. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 109; Chem. Centr. 1865, 1102; Ann. ch. phys. [4] VI, 487.

Compactes Kupfer wird nach J. Löwe (1) in der Kälte durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,12, wenigstens bei kurzer Dauer der Einwirkung, nur spurweise angegriffen, in der Siedehitze dagegen, wie Vogel und Reischauer (2) gefunden hatten, erheblich; verdünnte Säure wirkt auffallend schwächer. Bei Anwendung eines galvanoplastisch dargestellten Kupferstreifens von 3,85 Grm. löste die concentrirte Säure bei zweistündigem Sieden unter sorgfältigem Abschlufs der Luft 0,286 Grm. Kupfer; mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt bei gleicher Behandlung nur 0,005 Grm., siebenfach verdünnt nur 0,002 Grm.

Phosphorkupfer.

F. A. Abel (3) machte Mittheilungen über Phosphorkupfer. *Halb-Phosphorkupfer*, Cu_2P, wird nach Seiner Beobachtung, abweichend von Rose's Angaben (4), sowohl durch Glühen für sich als im Wasserstoff (in diesem unter Entwickelung von Phosphordampf und Phosphorwasserstoff) zu *Sechstel-Phosphorkupfer*, Cu_6P, reducirt. Letzteres, welches 14 pC. Phosphor enthält, ist die höchste in der Glühhitze beständige Verbindung des Kupfers mit Phosphor. Leitet man Phosphordämpfe über schwach rothglühendes Kupfer, so bildet sich unter Erglühen eine geschmolzene, nach dem Erkalten stahlgraue, theilweise krystallinische Masse, deren Phosphorgehalt 12,2 bis 13,5 pC. beträgt und sich beim Erhitzen in einer Röhre nicht verringert. Durch Eintragen von Phosphor in geschmolzenes Kupfer und Umrühren bis nahe zum Erkalten wurde ein Product erhalten, das aus drei verschiedenen Schichten bestand, einer oberen weifsen, sehr harten und spröden, mit glänzendem krystallinischem Bruch, die 7 bis 12 pC. Phosphor enthielt, einer grauen mittleren von körnigem Bruch, welche die Hauptmasse bildete, mit 4 bis 6 pC. Phosphor, und

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 361. — (2) Jahresber. f. 1859, 213. — (3) Chem. Soc. J. [2] III, 249; Chem. News XII, 172; Zeitschr. Chem. 1866, 30; Chem. Centr. 1866, 65; Dingl. pol. J. CLXXIX, 374. — (4) L. Gmelin's Handbuch (4. Aufl.) III, 389.

einer unteren unbedeutenden, die aus fast reinem Kupfer mit etwa 0,5 pC. Phosphor bestand. Vgl. den Bericht über technische Chemie.

Schwefelkupfer. Ch. L. Bloxam (1) machte Mittheilung über das Verhalten des Schwefelkupfers zu Schwefelammonium. Aus einer heifs bereiteten und bei Luftabschlufs erkalteten Lösung von Einfach-Schwefelkupfer in gesättigtem Mehrfach-Schwefelammonium erhielt Er zinnoberrothe nadelförmige Krystalle eines leicht zersetzbaren Sulfosalzes, welches nach der Art der Darstellung in der heifsen Lösung beständig zu sein scheint und durch kalte Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen wird, in den übrigen wesentlichen Eigenschaften aber, wie in der Zusammensetzung, welche Bloxam ebenfalls durch die Formel $2 CuS_3, NH_4S$ ausdrückt, mit dem von Peltzer (2) beschriebenen Salz vollständig übereinstimmt.

Schwefligs. Kupferoxydulammoniak. Reines schwefligs. Kupferoxydulammoniak, $Cu_2O, SO_2 + NH_4O, SO_2$, erhält man, nach H. Vohl (3), wenn eine mit Ammoniak stark übersättigte Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferoxyd in der Siedehitze mit schwefligs. Ammoniak bis zur Farblosigkeit versetzt wird. Die mit Essigsäure übersättigte Lösung setzt dann bei Luftabschlufs das Salz in perlmutterglänzenden sechsseitigen Tafeln ab. Das entsprechende Kalisalz bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in ein mit überschüssigem Kali versetztes Kupferoxydsalz.

Kupferoxydsalze. F. Wibel (4) fand bei der Wiederholung des von Hiller (5) ausgeführten Versuchs, dafs nur aus concen-

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 94; Chem. News XI, 196; J. pr. Chem. XCV, 382; Zeitschr. anal. Chem. IV, 114; Zeitschr. Chem. 1865, 418; Chem. Centr. 1865, 910. — (2) Jahresber. f. 1863, 278; vgl. auch Peltzer's Erinnerung Zeitschr. Chem. 1865, 730. — (3) J. pr. Chem. XCV, 218; Zeitschr. Chem. 1865, 543; Chem. Centr. 1865, 927; Bull. soc. chim. [2] IV, 356. — (4) Jahrb. Min. 1865, 400. — (5) Jahresber. f. 1858, 334.

trirten, mit Wasser überschichteten Lösungen von salpeters. oder essigs. Kupfer neben Kupferoxydul auch metallisches Kupfer auf dem eingetauchten Kupferblech auskrystallisirt (und zwar selbst dann, wenn das Kupferblech nicht in das Wasser ragt); aus verdünnteren Lösungen wird nur Kupferoxydul erhalten. Wibel erklärt durch diesen Reductionsprocefs das an Broncegegenständen, welche längere Zeit im feuchten Boden oder unter Wasser gelegen haben, öfter beobachtete Vorkommen von Kupferoxydul und krystallisirtem metallischem Kupfer unter der oberflächlichen Patina. Er nimmt an, dafs die Oberfläche der Bronce zuerst durch die Wirkung der Atmosphärilien in basisch-kohlens. Salz (theilweise auch in Kupferoxyd, neben Zinnoxyd und anderen Oxyden) verwandelt wird, dafs die durch diesen porösen Ueberzug eindringenden, mit Sauerstoff, Kohlensäure und mehr oder weniger Salzen beladenen Wasser das Metall oxydiren und lösen, und dafs die entstandene, einerseits durch die feuchte Grünspandecke, im Inneren durch das Metall begrenzte Lösung sich in den zur Abscheidung von metallischem Kupfer und Oxydul günstigen Bedingungen befindet. Dafs das natürliche Rothkupfererz ebenfalls in Folge eines Reductionsprocesses (aus Kupferoxydlösung durch Eisenoxydul) entstanden ist, hält Wibel für wahrscheinlich (1). Kupferoxydsalze.

Schwefels. Doppelsalze des Kupferoxydes.

C. v. Hauer (2) hat eine neue Reihe isomorpher schwefels. Doppelsalze (3) von Kupferoxyd mit Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kobaltoxydul und Nickeloxydul dargestellt, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel $CuO, SO_3 + 2(RO, SO_3) + 21 HO$ entspricht, die jedoch nicht in Formen des monoklinometrischen, sondern in solchen des triklinometrischen Systems krystallisiren. Dieselben werden erhalten, indem man eine gesättigte Lö-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 327. — (2) Pogg. Ann. CXXV, 635; Zeitschr. Chem. 1865, 678. — (3) Vgl. Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 445; f. 1854, 12, 15.

Schwefels. Doppelsalze des Kupferoxydes.

sung von schwefels. Kupferoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit dem zweiten schwefels. Salz sättigt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst. Enthält diese einen Ueberschufs von schwefels. Kupferoxyd, so krystallisirt derselbe zuerst als Salz mit 5 Aeq. Wasser; ein Ueberschufs der anderen Sulfate bleibt in der Mutterlauge. Die von Brezina krystallographisch bestimmten Doppelsalze $CuO, SO_3 + 2(CoO, SO_3) + 21 HO$ und $CuO, SO_3 + 2(NiO, SO_3) + 21 HO$ zeigen Combinationen der vorwiegenden Flächen $\infty\bar{P}\infty \,.\, \infty\breve{P}\infty \,.\, {}'\bar{P}'\infty$ mit untergeordneten Abstumpfungsflächen der Ecken. Die Neigung von $\infty\bar{P}\infty : \infty\breve{P}\infty$ ist $= 79^0 15'$; annähernd wurde noch $\infty\bar{P}\infty : {}'\bar{P}'\infty = 85^0$ und $\infty\breve{P}\infty : {}'\bar{P}'\infty = 100^0$ gefunden. Da die Krystalle des Kobaltsalzes (des am wenigsten löslichen der Reihe) in gesättigten Lösungen des Magnesia-, Eisenoxydul- und Zinkoxydsalzes fortwachsen und die verschiedenen Salze ferner in variabeln Verhältnissen mit einander krystallisiren, so besteht über den Isomorphismus derselben kein Zweifel. Ihre Krystallform ist fast identisch mit der des schwefels. Kupferoxydes ($CuO, SO_3, HO + 4 HO$), als wirklich isomorph mit demselben können sie aber ihrer abweichenden Zusammensetzung wegen nicht betrachtet werden.

Basische Kupferoxydsalze.

Nach W. Casselmann (1) entstehen bei dem Vermischen heifser verdünnter Lösungen der Kupferoxydsalze mit irgend einem löslichen Salze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure, oder von Kupfersalzen dieser Säuren mit irgend einem anderen Salze, dessen Säure nicht eine unlösliche Kupferverbindung giebt, basische Kupferoxydsalze der unorganischen Säuren, welche nach der allgemeinen Formel $2(4 CuO, Säure) + 7 HO$ zusammengesetzt sind und in ihrem Verhalten eine grofse Uebereinstimmung zeigen. Casselmann hat von diesen

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 24; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 645; Chem. Centr. 1865, 1093.

Salzen die folgenden genauer untersucht. *Vierfach-basisch-schwefels. Kupferoxyd*, $2(4\,CuO, SO_3) + 7\,HO$ (1). Mischt man eine verdünnte Lösung von neutralem schwefels. Kupferoxyd mit den essigs. Salzen der Alkalien, der Magnesia, des Mangan-, Kobalt-, Nickeloxyduls, des Zink-, Cadmium- und Kupferoxydes, so trübt sich die Flüssigkeit meistens schon in der Kälte nach kurzer Zeit und setzt nach 24 Stunden einen starken Niederschlag ab (essigs. Zinkoxyd, -Nickeloxydul und -Kobaltoxydul geben in der Kälte keine Fällung); mit siedend heifsen Lösungen wird der Niederschlag sogleich erhalten. Derselbe ist Anfangs flockig, wird aber später körnig; er hat eine schön hellgrüne Farbe und ist nächst dem Schweinfurter Grün die schönste unlösliche Kupferverbindung (2). In Wasser ist er selbst in der Siedehitze so unlöslich, dafs er in Flüssigkeiten, die nur $^1/_{50000}$ essigs. Natron enthalten, noch deutlich entsteht; in verdünnten Säuren (selbst Essigsäure) ist er dagegen leicht, in schwefels. Kupferoxyd etwas löslich. Durch wiederholtes Abdampfen mit essigs. Natron wird er allmälig unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd und Bildung eines blauen Doppelsalzes von essigs. Kupferoxyd und -Natron zersetzt. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung : $4(CuO, SO_3) + 3\,C_4H_3NaO_4 + 3\,HO = 3(NaO, SO_3) + 4\,CuO, SO_3 + 3\,C_4H_4O_4$; ein geringer, durch Auswaschen nicht zu beseitigender Gehalt an essigs. Natron war übrigens in demselben immer nachzuweisen. Seine Zusammensetzung wechselt nicht mit der Concentration der Lösungen oder dem Mengenverhältnifs der Salze; die Menge desselben nimmt dagegen mit der Concentration der Lösungen, der freigewordenen Essigsäure wegen, erheblich ab, und nur durch wiederholtes Abdampfen zur Trockne läfst sich überhaupt die theoretische Ausbeute

Basische Kupferoxydsalze.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch (4. Aufl.) III, 896. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 768.

Basische Kupferoxydsalze.

gewinnen. Aus Lösungen, welche auf 3 Aeq. essigs. Natron 4 Aeq. schwefels. Kupferoxyd enthalten, wird auf diesem Wege das Kupfer so vollständig gefällt, daſs im Filtrat nur Spuren desselben nachzuweisen sind und eine analytische Verwerthung des Verfahrens möglich erscheint (der Niederschlag geht jedoch bei Abwesenheit von Salzen in kleinen Mengen durch das Filtrum). — Vierfachbasisches schwefels. Kupferoxyd entsteht ferner bei dem Vermischen siedend heiſser Lösungen von schwefels. Kupferoxyd mit ameisens., propions. und valerians. Natron. Glycols. und milchs. Natron, sowie milchs. Zinkoxyd erzeugen den Niederschlag nicht. Es wird auch gebildet, wenn man einer auf 95° erhitzten Lösung des essigs. (ameisens., propions., valerians. und milchs.) Kupferoxydes eine siedendheiſse Lösung schwefels. Salze zusetzt, oder sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Mit schwefels. Natron erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung : $NaO, SO_3 + 4(CuO, C_4H_3O_3) + 3HO = 4CuO, SO_3 + NaO, C_4H_3O_3 + 3C_4H_4O_4$, mit schwefels. Kupferoxyd nach der Gleichung : $CuO, SO_3 + 3(CuO, C_4H_3O_3) + 3HO = 4CuO, SO_3 + 3C_4H_4O_4$, wenn die Mischung zur Abscheidung der Essigsäure wiederholt zur Trockne verdampft wird. — *Vierfach-basisches salpeters. Kupferoxyd*, $2(4CuO, NO_5) + 7HO$ (1), wird aus siedendheiſsen Lösungen des salpeters. Kupferoxydes durch die essigs. Salze der oben genannten Basen, sowie des Kupferoxydes, Silberoxydes und Bleioxydes (neutrales und basisches Salz), ferner durch viele ameisens., propions. und valerians. Salze gefällt. Glycols. und milchs. Natron, sowie milchs. Zinkoxyd geben keine Fällung. Der Niederschlag entsteht auch bei dem Vermischen einer Lösung von essigs. Kupferoxyd mit den salpeters. Salzen der meisten oben angeführten Basen;

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) III, 417; ferner Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 444; f. 1859, 216.

salpeters. Ammoniak giebt keine Fällung. Die Empfindlichkeit der Reaction ist geringer als die des schwefels. Salzes und scheint bei Lösungen von essigs. Natron, die $^1/_{5000}$ wasserfreies Salz enthalten, ihre Grenze zu erreichen. Der Niederschlag ist heller als das schwefels. Salz; er enthält, mit essigs. Natron dargestellt, ebenfalls auch nach sorgfältigem Auswaschen kleine Mengen von essigs. Salz und zersetzt sich mit Wasser besonders in der Wärme leicht. — *Basisch-chlors. Kupferoxyd* wird durch eine siedendheifse Lösung von chlors. Kali aus essigs. Kupferoxyd als grüner, beim Auswaschen sich schnell zersetzender und zur Untersuchung nicht geeigneter Niederschlag erhalten. — *Basisches Kupferchlorid*, 2(3CuO, CuCl) + 7HO (1), wird in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden Verbindungen sowohl aus der verdünnten Lösung von Kupferchlorid durch die oben angegebenen Salze der fetten Säuren, als aus den Lösungen der entsprechenden Chloride (selbst aus Kupferchlorid, Quecksilberchlorid und verdünnter Salzsäure) durch essigs. Kupferoxyd gefällt. Auch das milchs. Kupferoxyd wird durch einige Chloride in der Siedehitze unter Bildung starker Niederschläge zersetzt, deren Entstehung für die einzelnen Chlormetalle von einem bestimmten Concentrationsgrad der Lösung abhängig ist. Das basische Kupferchlorid ist sehr schwerlöslich (eine Lösung, die nur $^1/_{25000}$ wasserfreies essigs. Natron enthält, bewirkt in Kupferchlorid noch eine sichtbare Trübung), von grünlicher Farbe und anfänglich von flockiger Beschaffenheit; später zertheilt es sich sehr fein und läfst sich nur durch Zusatz von schwefels. Natron aus der Flüssigkeit abscheiden. Es scheint durch Wasser allmälig zersetzt zu werden; durch Kochen nimmt es schnell die Farbe des Kupferoxydes an. — Casselmann sieht in der eigenthümlichen Neigung des Kupferoxydes, basische Salze mit 4 Aeq. Oxyd gegen

Basische Kupferoxydsalze.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) III, 411 ff.

1 Aeq. Säure zu bilden, die Erklärung der auffallenden Thatsache, dafs 1 Aeq. einer stärkeren Mineralsäure, sei sie frei oder an Basen gebunden, 4 Aeq. der niedrigeren Glieder der Fettsäurereihe aus ihren Verbindungen mit Kupferoxyd austreibt (wenn dieselben durch Verdampfen oder Lösen in vielem Wasser der Sphäre der Einwirkung entrückt werden) und dafs die fetts. Salze des Natrons dasselbe basische Salz wie reines Natron abscheiden.

Quecksilber.

Pebal und H. Sainte-Claire Deville (1) haben über das Verhalten des Salmiaks und der Salzsäure zu siedendem Quecksilber Mittheilung gemacht. Sie beobachteten, als Sie (in der Absicht die Tension der Salzsäure und des Ammoniaks in dem bei 360° theilweise zersetzten Salmiakdampf zu bestimmen) eine kleine Menge Salmiak mit einigen Grammen Quecksilber in einem Dampfdichteballon, dessen Spitze zum Auffangen etwa freiwerdender Gase unter Wasser getaucht war, im Dampfe des siedenden Quecksilbers zwei Stunden lang erhitzten, nicht nur keine Gasentwickelung, sondern eine geringe Absorption; bei der nachherigen Behandlung des Kolbeninhaltes mit Wasser liefs sich nur eine Spur von Quecksilberchlorür nachweisen, welches nach Ihrer Vermuthung durch die Einwirkung der im Ballon enthaltenen Luft entstanden war. Um das Verhalten der Salzsäure zu Quecksilber sicher festzustellen, liefsen Sie in einem anderen Versuch durch ein cylindrisches, mit zwei angelötheten senkrechten Röhren versehenes Glasrohr, das einige Centiliter Quecksilber enthielt und ebenfalls im Quecksilberdampf erhitzt wurde, während zwei Stunden vollkommen reine und trockene Salzsäure strömen. Auch hier wurde keine Spur von Wasserdampf entwickelt und das gebildete Quecksilberchlorür betrug, wohl wegen des besseren Abschlusses

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 18; Zeitschr. Chem. 1865, 154; J. pr. Chem. XCIV, 499.

der Luft, noch weniger als im vorhergehenden Versuch. Reine Salzsäure und Quecksilber wirken demnach, entgegen Than's Angabe (1), bei 360° nicht merklich auf einander ein.

Ammonium-amalgam.

Ch. M. Wetherill (2) schliefst aus einer Reihe von Versuchen, dafs das sogenannte Ammoniumamalgam keine Verbindung von Ammonium und Quecksilber, sondern durch Gasblasen schwammig aufgetriebenes Metall ist. Das Zustandekommen dieser eigenthümlichen mechanischen Mischung von Gas und Flüssigkeit kann durch katalytische Einflüsse verhindert werden; mit Quecksilber imprägnirter Platinschwamm giebt z. B. als negativer Pol bei der electrolytischen Zersetzung der Ammoniaksalze nicht das sogenannte Amalgam, sondern eine sehr lebhafte Gasentwickelung.

Quecksilberoxydverbindungen.

Trägt man, nach St. Meunier (3), gelbes oder rothes Quecksilberoxyd in schmelzendes Kalihydrat ein, so löst es sich ohne Gasentwickelung und ohne Färbung auf; erst bei gesteigerter Temperatur scheidet die geschmolzene Masse unter Entwickelung von Sauerstoff Quecksilber ab. Wurde das Eintragen nicht bis zur Sättigung fortgesetzt und findet das Erkalten langsam statt, so erhält man eine violettbraune Masse, die bei dem Auslaugen mit Wasser ein schweres krystallinisches violettes und ein leichteres graugrünes Pulver zurückläfst, das von dem ersteren durch Schlämmen getrennt werden kann. Beide sind durch vieles Wasser zersetzbar. Das violette stellt nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol ein Gemenge von amorphem Quecksilberoxyd mit einer krystallisirten Substanz dar, welche Meunier bei der Darstellung in sehr kleinen Mengen, Vermeidung einer höheren Temperatur

(1) Jahresber. f. 1864, 77. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 160; Chem. News XII, 207; Zeitschr. Chem. 1865, 650. — (3) Compt. rend. LX, 557, 1232; Instit. 1865, 90, 210; J. pharm. [4] I, 359; Zeitschr. Chem. 1865, 394, 492; Chem. Centr. 1865, 865, 794; Chem. News XI, 242.

und sehr langsames Erkaltenlassen reiner erhielt. Sie zeigt sich unter dem Mikroscop aus durchsichtigen rhombischen Octaëdern bestehend, hat ein spec. Gew. von 10,31 und die der Formel KO, 2 HgO entsprechende Zusammensetzung. Wird das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt, so scheidet sich bei der Behandlung mit Wasser fast nur das graugrüne Pulver aus, für dessen Zusammensetzung sich keine constanten Resultate (2 bis 5 pC. Kali) ergaben. Giefst man die noch heifse Masse langsam in kaltes Wasser, so schlägt sich ein gelbes gleichfalls kalihaltiges Pulver vom Aussehen des Quecksilberoxydes nieder. — Aehnliche Erscheinungen werden mit Natronhydrat beobachtet. Vgl. auch S. 163.

Silber.
Einwirkung des Lichts auf Chlorsilber.

Bei Versuchen, die Erfahrungen, welche Becquerel(1) über die Fähigkeit des violetten Chlorsilbers, im Sonnenspectrum die verschiedenen Farben desselben anzunehmen, gemacht hat, zur Erzeugung farbiger photographischer Bilder zu verwerthen, hat L. A. Poitevin (2) gefunden, dafs die Einwirkung des farbigen Lichtes auf violettes Chlorsilber durch die Anwesenheit reducirender, d. h. solcher Substanzen, welche Chlor binden können, nicht modificirt wird, dafs oxydirende Substanzen dagegen (vorausgesetzt, dafs sie nicht selbst auf das violette Chlorsilber einwirken), wie zweifach-chroms. Alkalien, Chromsäure, salpeters. Uran und selbst salpeters. Silber, die Reaction aufserordentlich erleichtern. Ein mit violettem Silberchlorür überzogenes Papier färbt sich, wenn es mit einem durchsichtigen verschiedenfarbigen Schirm bedeckt wird, im Sonnenlicht nur langsam und undeutlich; es nimmt dagegen schon im diffusen Tageslicht die Farben des durchsichtigen Schirmes an, wenn es vorläufig mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali imprägnirt wurde; es

(1) Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 225; f. 1849, 164. — (2) Compt. rend. LXI, 1111; Bull. soc. chim. [2] V, 155; Chem. Centr. 1866, 93; Dingl. pol. J. CLXXIX, 455; Chem. News XIII, 78.

wird dann weifs im weifsen, grün im grünen Lichte u. s. w. Bezüglich der practischen Verwerthung dieses Verhaltens zur Erzeugung farbiger Photographieen verweisen wir auf die Abhandlung (1).

Einwirkung des Lichtes auf Jod- und Bromsilber.

Nach einer Mittheilung von J. P. Kaiser (2) wird photographisch unempfindliches Jodsilber in einer Atmosphäre von Ozon (durch Benzoldämpfe oder den Inductionsfunken erhalten) schnell in hohem Grade empfindlich. M. Carey Lea (3) kam bei der Prüfung dieser Angabe zu dem entgegengesetzten Resultat. Unempfindliches Bromsilber (4) sowohl als Jodsilber wurden selbst nach halbstündiger Exposition in einer Ozonatmosphäre (diese war mit Phosphor, oder mit übermangans. Kali und Schwefelsäure dargestellt) vom Lichte nicht in der Weise verändert, dafs das Entwickelungsbad irgend ein Bild hervorrief. — Kaiser (5) hat dagegen die Richtigkeit Seiner Resultate aufrecht erhalten und angegeben, dafs das von Ihm geprüfte Jodsilber durch Eintauchen einer empfindlichen Jodsilbercollodiumschicht in mit Jodsilber gesättigte 10procentige Jodkaliumlösung erhalten war. — Carey Lea (6) theilt in einer folgenden Notiz zahlreiche Versuche mit, welche nach Ihm beweisen, dafs Jodsilber, wie immer bereitet, niemals unempfindlich ist.

H. Vogel (7) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf die Haloïd-

(1) Poitevin wendet hierzu ein mit violettem Chlorsilber überzogenes Papier an, über dessen Bereitung Er später berichten will. Zur Exponirung in der Camera besitzt dasselbe noch nicht die genügende Empfindlichkeit; auch bräunen sich die mittelst negativer Platten erhaltenen Copieen im directen Sonnenlichte. — (2) Photographisches Archiv V, 413. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 74; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 812; Photographisches Archiv VI, 98. — (4) Dieses wurde durch Fällen von salpeters. Silber mit Bromammonium erhalten, welche Bereitungsweise mit Vogel's Angabe (Jahresber. f. 1863, 286) im Widerspruch steht. — (5) Photographisches Archiv VI, 263. — (6) Ebendaselbst, 264. — (7) Pogg. Ann. CXXV, 329; Zeitschr. Chem. 1865, 638; Dingl. pol. J. CLXXVII, 471.

Einwirkung des Lichtes auf Jod- und Bromsilber. verbindungen des Silbers die Thatsache beobachtet, dafs eine Reihe von Substanzen in ähnlicher Weise sensibilisirend auf Jodsilber wirkt, wie salpeters. Silber. Da diese Substanzen (salpeters. Quecksilberoxydul, Zinnchlorür, arsenigs. Natron, Gerbsäure, Gallussäure) nur darin übereinstimmen, dafs sie Jod chemisch binden, so giebt Vogel für das auffallende, früher angeführte Verhalten (1) des Jodsilbers folgende Erklärung. Eben so wie die Wärme manche Verbindungen direct, andere nur bei Anwesenheit eines dritten Körpers, der sich mit einem der Zersetzungsproducte verbinden kann, zerlegt, so werden auch reines Chlor- und Bromsilber direct durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt, Jodsilber nur dann, wenn das freigewordene Jod wieder gebunden wird. Reines Jodsilber sei defshalb bei Abwesenheit organischer Substanzen im Lichte wahrscheinlich völlig unveränderlich, und eben so verhalte sich das durch einen Ueberschufs von Jodkalium gefällte, sofern diesem eine kleine Menge von Jodkalium anhafte und dieses das Jod nicht chemisch binde. Dafs bei der Zersetzung des Jodsilbers im Lichte unter dem Einflufs von salpeters. Silber kein freies Jod nachgewiesen werden kann, erscheint hiernach selbstverständlich. Die grüne, im feinzertheilten Zustande braune Substanz, in welche das Jodsilber unter den genannten Umständen übergeht, hält Vogel für *Silbersubjodür*, Ag_2J, welches bei der Einwirkung von Jodkalium auf das Subchlorür Ag_2Cl ganz mit denselben Eigenschaften erhalten wird.

W. Reissig (2) hat die chemischen Veränderungen, welche das Jodsilber im Lichte für sich, sowie in Berührung mit einer Lösung von salpeters. Silber oder Ferrocyankalium erfährt, mit folgendem Resultat untersucht. Reines Jodsilber (durch Lösen der mittelst Jodkalium ge-

(1) Jahresber. f. 1863, 286. — (2) Wien. acad. Anzeiger 1865, 202; J. pr. Chem. XCVI, 405; Zeitschr. Chem. 1866, 91; ausführlicher Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 655.

fällten Verbindung in concentrirter Jodkaliumlösung, Fällen durch vieles Wasser und sorgfältiges Auswaschen zu erhalten) wird im Lichte weder chemisch, noch überhaupt in einer solchen Weise verändert, dafs ein Lichteindruck nachweisbar wäre. Nur die in einer Collodiumschichte niedergeschlagene, sehr fein zertheilte Verbindung erfährt (durch Wärmewirkung) eine moleculare Veränderung, welche die Erzeugung eines Bildes möglich macht. Verwandelt man feinzertheiltes metallisches Silber, das in einer Collodiumschichte auf eine Glasplatte aufgetragen ist, unvollständig in Jodsilber, so nimmt die Schichte Lichteindrücke an, nach Reissig's Erklärung durch die Umsetzung des Jodsilbers mit Silber zu Silbersubjodür, Ag_2J. War das Silber vollständig in Jodsilber verwandelt worden, so erfährt die Schichte im Lichte moleculare Veränderungen, ohne dafs Jod frei würde (nur bei Zusatz von Ricinusöl zu dem Collodium wurde Ausscheidung von Jod beobachtet). — Lösungen von reinem salpeters. Silber werden im Lichte nicht verändert. Jodsilber, das mit einer (8 bis 12 pC. des Salzes enthaltenden) Lösung von salpeters. Silber bedeckt, dem Lichte dargeboten wird, zerfällt in Subjodür und freies Jod, welches letztere aus der Silberlösung Jodsilber fällt und Salpetersäure und Sauerstoff in Freiheit setzt. Eine mit Jodsilber imprägnirte Collodiumplatte giebt aus diesem Grunde, wenn sie mit 5 bis 10procentiger Silberlösung feucht erhalten und dem Lichte mittelst einer Objectivlinse anhaltend ausgesetzt wird (nicht bei kürzerer Dauer der Exponirung), ein sichtbares Bild. Unter einer gesättigten Lösung von salpeters. Silber scheidet Jodsilber im diffusen Licht einen röthlichen Körper aus, welcher auf Wasserzusatz Jod frei werden läfst und im directen Sonnenlichte aus der überstehenden Silberlösung sogleich Jodsilber fällt. Unter einer Lösung von Ferrocyankalium belichtet, wird das Jodsilber fast augenblicklich unter Bildung von Subjodür, Ag_2J, Jodkalium und Ferridcyankalium zerlegt; je nach der Stärke

Einwirkung des Lichtes auf Jod und Bromsilber.

Einwirkung des Lichtes auf Jod- und Bromsilber. der Belichtung tritt schneller oder langsamer ein sichtbares Bild hervor.

M. Carey Lea (1) hat zwei Versuche beschrieben, in welchen Er den entscheidenden Beweis dafür sieht, dafs die Veränderung, welche eine mit Jod- oder Bromsilber überzogene empfindliche Platte durch Belichtung erfährt, nur in einer physikalischen Modification des Silbersalzes und nicht in der Reduction desselben unter Abscheidung von Jod oder Brom besteht. Eine belichtete Platte, auf welcher nach dem gewöhnlichen Entwickelungsverfahren das negative Bild erzeugt war, wurde, ohne zuvor die unveränderten Schichten zu entfernen, mit einer sehr verdünnten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd behandelt, um das aus dem Entwickelungsbad stammende reducirte Silber aufzulösen. Statt des erwarteten positiven Bildes trat hierauf die ursprüngliche Schichte mit (scheinbar) vollkommen gleichförmiger Dichte hervor. In einem zweiten Versuch konnte, nachdem bei ganz gleichem Verfahren die Behandlung mit salpeters. Quecksilberoxyd bei gelbem Lichte vorgenommen worden war, auf der regenerirten gleichförmigen Schichte durch blofse Einwirkung eines Entwickelungsbades mit Eisenoxydulsalz unter Zusatz von Citronsäure und salpeters. Silber das ursprüngliche Bild in aller Schärfe wieder erzeugt werden.

Platin. Die grüne Färbung, welche mancher Platindraht der Flamme ertheilt, wenn er im Gasgebläse bis zum vollen Weifsglühen erhitzt wird, und welche auch mit feinem (höchstens 0,2 MM. dicken) Platindraht beim Erhitzen mit der blauen Spitze der Löthrohrflamme sehr deutlich in dem Augenblicke erhalten wird, wo das Ende des Drahtes mit einer sternförmigen Lichterscheinung zur Kugel schmilzt, zeigt nach K. Kraut (2) im Spectralapparat die Linien

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 109; Instit. 1866, 72. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 369.

des Baryts. Sie rührt demnach von einem Gehalt des Platins an Baryum oder einer Barytverbindung her, vielleicht in Folge einer Anwendung des Baryumsuperoxydes bei der Verarbeitung des Platins.

C. Birnbaum (1) hat durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat einige Iridiumsalze erhalten, welche den von Claus (2) beschriebenen Rhodiumsalzen entsprechend zusammengesetzt sind. Behandelt man reines, in Wasser suspendirtes, blaues Iridiumoxyd mit gasförmiger schwefliger Säure, so löst sich ein Theil des Oxyds mit hellolivengrüner Farbe, ein anderer Theil bleibt als braungrünes *schwefligs. Iridiumoxyd*, $IrSO_4 + 4HO$ oder $\left.\begin{matrix}S\Theta \\ Ir_2''\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 4H_2\Theta$, ungelöst. Das in Wasser völlig unlösliche Salz ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine schwarzbraune amorphe Masse, die beim Erhitzen, unter Rücklassung von schwarzem Iridiumoxyd, Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure entwickelt. In Salzsäure oder Schwefelsäure löst sie sich, unter Freiwerden von schwefliger Säure, mit grüner Farbe; Salpetersäure sowie Kalilauge erzeugen blaues Oxyd. Die von diesem unlöslichen schwefligs. Iridiumoxyd abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim allmäligen Verdunsten der schwefligen Säure einen hellgelben krystallinischen Niederschlag ab, während die überstehende, zu einer braunen amorphen Masse eintrocknende Lösung noch olivengrün gefärbt bleibt. Das ausgeschiedene, in Wasser kaum lösliche Pulver ist *schwefligs. Iridiumsesquioxyd*, $Ir_2S_3O_9 + 6HO$, oder $\left.\begin{matrix}3S\Theta \\ 2Ir'''\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 6H_2\Theta$, welches unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure durch Reduction des Iridiumoxyds zu Sesquioxyd entstanden ist. Es ist in Säuren leicht mit

Iridium.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 177; Zeitschr. Chem. 1865, 459; Chem. Centr. 1865, 1132. — (2) Jahresber. f. 1860, 211.

Iridium. grauer Farbe löslich und wird beim Erhitzen mit Kali zuerst braun, dann allmälig grün und blau. Nachstehende Doppelsalze des schwefligs. Iridiumsesquioxdes erhält man einfach durch Vermischen der vom schwefligs. Iridiumoxyd abfiltrirten olivengrünen Lösung mit dem betreffenden kohlens. Alkali, so dafs noch kein Niederschlag entsteht, wo beim Stehen an der Luft das Salz als dunkler krystallinischer Niederschlag sich abscheidet.

Schwefligs. Kalium-Iridiumsesquioxyd : $Ir_2K_3S_6O_{18} + 6\,HO$ oder $\left.\begin{matrix}3\,S\Theta\\ \text{Ɨr}, K_3\end{matrix}\right|\Theta_6 + 3\,H_2\Theta$

Schwefligs. Natrium-Iridiumsesquioxyd : $Ir_2Na_3S_6O_{18} + 8\,HO$ oder $\left.\begin{matrix}3\,S\Theta\\ \text{Ɨr}, Na_3\end{matrix}\right|\Theta_6 + 4\,H_2\Theta$

Schwefligs. Ammonium-Iridiumsesquioxyd : $Ir_2(NH_4)_3S_6O_{18} + 6\,HO$ oder $\left.\begin{matrix}3\,S\Theta\\ \text{Ɨr}(NH_4)_3\end{matrix}\right|\Theta_6 + 3\,H_2\Theta$.

Auch das Platinoxyd scheint analoge Salze zu bilden.



Organische Chemie.

W. Morkownikoff (1) und W. Heintz (2) haben Ihre Ansichten über chemische Structur dargelegt. Wir entnehmen Ihrer Discussion die Definition, welche Morkownikoff für die Isomerie und Metamerie gegeben hat. Als isomer betrachtet Derselbe „diejenigen empirisch gleich zusammengesetzten Molecüle, deren Kohlenstoffkern (3) oder einzelne Kohlenstoffkerne dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten und mit derselben Anzahl gleicher Aequivalente (Affinitätseinheiten) anderer Elemente vereinigt sind, wo diese letzteren aber gegen die einzelnen Kohlenstoffatome eines jeden Kohlenstoffkerns verschieden vertheilt sind; während metamere Molecüle der Quantität des Kohlenstoffs nach verschiedene oder mit ungleichen Aequivalenten verbundene Kohlenstoffkerne einschliefsen." Heintz hat diese Definition adoptirt. Allgemeines. Isomerie und Metamerie.

A. Crum Brown (4) kommt bei dem Versuch, die Verschiedenheiten absolut isomerer Verbindungen (worunter Er solche versteht, welche weder polymer noch metamer sind und demnach der physikalischen und physikalisch-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 280. — (2) Ebendaselbst, 408. — (3) Als Kohlenstoffkern bezeichnet Morkownikoff die unmittelbar zusammenhängenden Kohlenstoffatome. — (4) Chem. Soc. J. [2] III, 230.

chemischen Isomerie nach Carius (1) angehören) aus der Ungleichwerthigkeit der einzelnen Affinitäten der Kohlenstoffatome und ihrer Vereinigungsweise zu erklären, zu dem Ergebniſs, daſs es bis jetzt an hinreichenden Thatsachen fehlt, um dieses Princip in den von Ihm gewählten einzelnen Fällen mit Sicherheit anzuwenden.

Kenomerie. Als Kenomerie bezeichnet M. Berthelot (2) diejenigen Fälle von Isomerie, welche sich ergeben, wenn aus Verbindungen von ungleicher Zusammensetzung durch Abspaltung ungleicher Atomgruppen Körper von gleicher Zusammensetzung aber ungleichem Verbindungsvermögen hervorgehen, wobei Er annimmt, daſs die Structur der ursprünglichen Verbindung in ihren Abkömmlingen erhalten bleibt und demnach Lücken (τὸ κενόν die Leere) von verschiedener Ausdehnung und Lage entstehen (3). Berthelot vermuthet, daſs diese bei organischen Verbindungen so häufige Art der Isomerie sich auch bei unorganischen wiederfinde und daſs insbesondere die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs und Schwefels, Borons und Siliciums und wohl die meisten allotropischen Zustände der Kenomerie angehören. Die von Ihm zur Erläuterung angeführten Beispiele (Aldehyd und Glycoläther, Camphilen und Terpilen) fallen durchaus oder nahezu unter den von Carius (4) aufgestellten Begriff der chemisch-physikalischen Isomerie, der auch von Carius schon auf unorganische Verbindungen und allotropische Modificationen ausgedehnt worden ist.

Constitution der aromatischen Verbindungen. Kekulé (5) hat die Constitution der s. g. aromatischen Substanzen erörtert. Ausgehend von der Theorie

(1) Jahresber. f. 1864, 294. — (2) Ann. ch. phys. [4] V, 265; im Ausz. J. pharm. [4] I, 241; Chem. Centr. 1865, 918. — (3) Vgl. Rochleder's Ansicht Jahresber. f. 1854, 373; f. 1864, 294. — (4) Jahresber. f. 1864, 294. — (5) Bull. soc. chim [2] III, 98; Ann. ch. phys. [4] VIII, 158; Zeitschr. Chem. 1865, 176, vgl. auch 277; Chem. Centr. 1865, 1118.

der Werthigkeit der Elemente im Allgemeinen und der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs (G) im Besondern, und gestützt auf die Thatsachen, dafs 1) die Verbindungen dieser Gruppe immer verhältnifsmäfsig reicher an Kohlenstoff sind als die entsprechenden Fettkörper; 2) homologe Verbindungen in derselben vorkommen; 3) die einfachsten aromatischen Substanzen mindestens 6 Atome Kohlenstoff enthalten und die kohlenstoffreicheren bei Zersetzungsprocessen wieder Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff liefern, nimmt Er in denselben als gemeinsame Gruppe einen von 6 Atomen Kohlenstoff gebildeten Kern an. Während aber in dem Kern der Fettkörper nach der jetzt allgemeiner adoptirten Ansicht Kekulé's die einzelnen Kohlenstoffatome durch *je eine* Affinität mit einander verbunden sind, so dafs den beiden äufseren Atomen noch drei, den inneren dagegen zwei freie Affinitäten bleiben und allgemein für n Atome Kohlenstoff des ursprünglichen Kohlenstoffkernes die Zahl der freien Affinitäten $2n + 2$ beträgt, denkt sich Kekulé in dem fundamentalen Kohlenstoffkern (G_6) der aromatischen Verbindungen jedes Kohlenstoffatom mit *dem einen* benachbarten durch *eine*, mit *dem andern* durch *zwei* Affinitäten verbunden; die Endglieder der „offenen Kette" besitzen demnach zwei, die inneren eine und die ganze Kette acht freie Affinitäten. Verbinden sich die beiden an den Enden gelegenen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander, so entsteht die „geschlossene Kette" mit sechs freien einzelnen Affinitäten. Von dieser geschlossenen Kette sind die gewöhnlich als aromatische bezeichneten Verbindungen abzuleiten; von der offenen das Chinon und dessen Derivate. Die freien Affinitäten dieses Kohlenstoffskelettes sind in den Verbindungen entweder durch einwerthige oder theilweise durch mehrwerthige Elemente gesättigt; durch den Eintritt der letzteren mit den an sie gebundenen Elementen ($H\Theta$, GH_3, NH_2, $N\Theta_2$) werden „Seitenketten" gebildet. — Bezüglich der Erklärungen, welche Kekulé auf Grund

Constitution der aromatischen Verbindungen.

Constitution der aromatischen Verbindungen.

dieser Hypothese für das Verhalten und den chemischen Character der aromatischen Substanzen und die bei denselben vorkommenden Isomerieen giebt und welche Er durch graphische Schemata veranschaulicht, sowie bezüglich der Gesichtspunkte, die sich daraus für die Synthese ergeben, müssen wir auf die Abhandlung verweisen, indem wir von den Folgerungen Kekulé's noch die hervorheben, daſs weder eine der Benzoësäure homologe Säure, noch ein wirklicher, dem Benzylalkohol homologer Alkohol mit weniger als 7 Atomen Kohlenstoff im Molecül existiren kann, und daſs auch die Existenz einer der Terephtalsäure homologen Säure mit weniger als 8 Atomen Kohlenstoff unmöglich ist.

J. Wilbrand (1), welcher nach Kekulé's Vorgang Betrachtungen ähnlichen Inhaltes veröffentlicht hat, bezeichnet die Verbindungsweise zweier Kohlenstoffatome als monaffine, di-, tri- und tetraffine Lagerung, je nachdem die beiden Atome durch je eine, zwei, drei oder vier Affinitäten verbunden sind. Bei der monaffinen Lagerung bleiben sechs Affinitäten frei, bei der tetraffinen keine. In analoger Weise und von diesen verschiedenen Lagerungsweisen nach Bedürfniſs Gebrauch machend, betrachtet Wilbrand die Verkettung von drei oder vier Kohlenstoffatomen und die Gruppirung mehrerer solcher multiplen Atome zu einem gröſseren Kohlenstoffkern. Eingehender erörtert Derselbe auf Grund solcher Voraussetzungen die wahrscheinliche moleculare Structur der Allyl- und Glycerylverbindungen.

Bezüglich einer Reihe von theoretischen Betrachtungen von J. G. Gentele (2) (über einige Alkohole, über die Milchsäuren, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Maleïnsäure, Dicyansäure, Chrom-Schwefelcyanammonium, über Bro-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 683, 685. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 298 ff.

die's Hyperoxyde organischer Säureradicale, Pseudoharnstoff, Xenol und Toluol und über die Bildung der Säuren der Ameisensäure-Reihe müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Cyanverbindungen. Blausäure.

Erwärmt man, nach V. Kletzinsky (1), gleiche Theile krystallisirtes Zinnchlorür und Cyanquecksilber, so destillirt Blausäure über, während Quecksilber und Zinnoxychlorid zurückbleibt. — Das aus concentrirten Lösungen von Cyanquecksilber und Jodkalium herauskrystallisirende Doppelsalz ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak und beständiger als Jodquecksilberkalium.

A. Gautier (2) beobachtete unter den Producten der Einwirkung von Jodcyan auf Phosphorwasserstoff eine feste, in Aether sehr wenig lösliche Verbindung von Blausäure und Jodwasserstoff. Man erhält diese der Formel



$\mathrm{ƐNH, HJ}$ oder $\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{ƐH}'''\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{J}\end{matrix}\right.$ entsprechende Verbindung direct

beim Einleiten von Jodwasserstoff in abgekühlte Blausäure, oder beim Zusammenleiten der Dämpfe beider in einen grofsen Ballon. Die mit Aether gewaschene weifse Verbindung schiefst aus Alkohol in wahrscheinlich rhomboëdrischen Krystallen an, welche ohne Geruch, aber von salzig bitterem, durchaus nicht saurem Geschmack sind. Bei 300 bis 400° sublimiren sie ohne zu schmelzen und ohne erhebliche Zersetzung. Die wässerige, erst nach und

(1) In der S. 18 angeführten Schrift, S. 28; auch Zeitschr. Chem. 1866, 127. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 88; Compt. rend. LXI, 380; J. pharm. [4] II, 355; Instit. 1865, 292; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 36; Zeitschr. Chem. 1865, 692; J. pr. Chem. XCVI, 376; Chem. Centr. 1865, 1057; Chem. News XII, 195; Phil. Mag. [4] XXX, 360.

Blausäure. nach schwach sauer werdende Lösung enthält keine Blausäure; sie giebt mit salpeters. Silber einen Niederschlag von Jodsilber, der mit einer anderen, weifsen, in viel Wasser löslichen Verbindung gemengt ist; Platinchlorid wird theilweise reducirt, unter Bildung eines gelblichen krystallinischen Körpers; mit wenig Wasser erhitzt oder mit Kali behandelt zerfällt die Verbindung in Ammoniak, Jodwasserstoff und Ameisensäure.

Leitet man, nach H. Gal (1), trockene gasförmige Bromwasserstoffsäure zu gut abgekühlter Blausäure, so erhält man schliefslich eine feste, sehr leichte Masse, welche nach Entfernung des Säureüberschusses durch Stehen über Aetzkali gelblichweifse, sehr hygroscopische Körner von der Formel GNH, HBr bildet. In Aether und Chloroform ist die Verbindung fast unlöslich; in Berührung mit Wasser zerfällt sie in Bromwasserstoff und Blausäure, welche letztere bald in ameisens. Ammoniak übergeht; mit Kali entsteht Ammoniak, ameisens. Salz und Brommetall. Trockene Jodwasserstoffsäure bildet mit Blausäure noch leichter die ganz ähnlich sich verhaltende, auch von Gautier (vgl. oben) dargestellte, in kleinen Warzen krystallisirende Verbindung GNH, HJ. Salzs. Gas wird von Blausäure kaum absorbirt. Um der zu diesen Versuchen dienenden Brom- oder Jodwasserstoffsäure das freie Brom oder Jod zu entziehen, leitet man dieselbe am zweckmäfsigsten über Bimsstein, der mit Wasser getränkt ist, welches rothen Phosphor suspendirt enthält. — Mit Brom- oder Jodäthyl verbindet sich die wasserfreie Blausäure nicht; dagegen entsteht mit Bromacetyl eine gelbliche, feste, schon bei 100° zersetzbare Verbindung.

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 431; Compt. rend. LXI, 643; Instit. 1865, 330; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 38; Zeitschr. Chem. 1866, 11; Chem. Centr. 1865, 1145.

G. Salet (1) bestätigt für das flüssige Chlorcyan, durch eine erneute Bestimmung der Dampfdichte (gef. 2,13; ber. 2,129), die schon von Wurtz (2) gefundene Formel CyCl. Chlorcyan.

R. F. Smith (3) untersuchte rohes (lithionhaltiges) Cyankalium, welches sich in einem Hohofen bei Kilmarnock in grofser Menge gebildet hatte. Die Analyse ergab : Cyankalium.

CyO KO	CO_2 KO	SiO_2 KO	SO_3 KO	CyK	KS	KCl	KO	NaO	LiO	X*)	Summe
21,45	1,34	0,98	0,41	47,78	1,61	0,74	10,13	7,19	0,74	5,82	98,14.

*) Graphit und Unlösliches.

H. Schiff und E. Bechi (4) geben an, das von Lallemand (5) beobachtete violette Salz enthalte kein Ferrocyankupfer, sondern sei ein Gemenge von Kupfercyanür-Ammoniak, NH_3, Cu_2Cy, mit wenig Kupfercyanid-Ammoniak, NH_3, CuCy. Eine so gefärbte Verbindung lasse sich darstellen durch Kochen einer ammoniakalischen Auflösung des weifsen Kupfercyanür-Ammoniaks, NH_3, Cu_2Cy, an der Luft, wo sich beim Erkalten glänzende violette, an der Luft unveränderliche Krystalle absetzen. Eine der Formel $N_2H_6Cu_2Cy_2 + 4 NH_3Cu_2Cy$ entsprechende Verbindung erzeuge sich in dunkelgrünen rectangulären Prismen beim längeren Kochen der ammoniakalischen Lösung von Kupfercyanür an der Luft. Gleichzeitig bilde sich hierbei ein blaues, beim Trocknen Ammoniak verlierendes und dann annähernd der Formel $N_2H_6Cu_2Cy_2 + 2 NH_3Cu_2Cy$ entsprechendes Salz. Für das weifse, unlösliche, in monoklinometrischen Prismen krystallisirende Kaliumsalz fanden Sie die Formel KCy, $2 Cu_2Cy + 2 HO$. — Lallemand (6) sucht darzuthun, dafs das von Schiff Kupfercyanverbindungen.

(1) J. pharm. [4] I, 359; Compt. rend. LX, 535; Bull. soc. chim. [2] IV, 105; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 144; J. pr. Chem. XCIV, 448; Chem. Centr. 1866, 46; Zeitschr. Chem. 1865, 448. — (2) Jahresber. f. 1851, 379. — (3) Chem. News XI, 62; Chem. Centr. 1865, 767. — (4) Compt. rend. LX, 33; Bull. soc. chim. [2] III, 373; Chem. Centr. 1865, 314; Zeitschr. Chem. 1865, 159; J. pr. Chem. XCV, 254, ausführlicher Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 24. — (5) Jahresber. f. 1864, 301. — (6) Compt. rend. LX, 1142; Zeitschr. Chem. 1865, 450.

Kupfercyanverbindungen. und Bechi erhaltene violette Salz mit dem von Ihm untersuchten nicht identisch war. Das schwerlösliche Doppelsalz, $NH_4Cy, 2Cu_2Cy$, läfst sich nur durch freiwilliges Verdunsten einer Auflösung von Kupfercyanür in Cyanammonium rein erhalten. Es krystallisirt in fast farblosen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 120° oder durch verdünnte Schwefelsäure unter Verlust des Glanzes plötzlich ziegelroth werden. Seine Lösung in kaltem Ammoniak wird an der Luft dunkelblau und setzt dann ein anderes Salz ab. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung von Kupfercyanür an der Luft bilden sich dunkelblaue Prismen, welche stets mit grauen Krystallen gemengt sind, und eben so erhält man ein Gemenge von grünen nadelförmigen Doppelsalzen, wenn man den in Kupfersalzen durch Cyankalium entstehenden Niederschlag aus seiner Lösung in Ammoniak und Cyankalium krystallisiren läfst.

Ferridcyankalium. Läfst man, nach C. Weltzien (1), auf eine Lösung von Ferridcyankalium Kalium- oder Natriumamalgam einwirken, so bildet sich Ferrocyankalium. Er drückt diese Umwandlung durch die Gleichung : $K_6\overset{VI}{Fe}Cy_{12} + K_2 = 2K_4\overset{''}{fe}Cy_6$ aus, unter der Annahme, dafs das Ferridcyankalium Ferrid ($\overset{VI}{Fe} = 112$), das Ferrocyankalium Ferrür ($\overset{''}{fe} = 56$) enthalte.

Nitroprussidnatrium. Nach einer vorläufigen Mittheilung von W. Weith (2) färbt sich eine wässerige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Nitroprussidnatrium in Berührung mit Natriumamalgam unter Abscheidung eines blauen Niederschlags rein gelb; bei Gegenwart von freiem Alkali scheidet sich Eisenoxydhydrat ab, und in der gelben, mit Essigsäure neutralisirten Lösung entsteht dann beim Vermischen mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 166; Zeitschr. Chem. 1866, 29. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 625; Chem. Centr. 1866, 335.

Alkohol ein Niederschlag, der aus wässerigem Weingeist in fast farblosen Nadeln, aus Wasser in hellgelblichen kurzen dicken Krystallen anschiefst. Die Analyse dieser Verbindung entspricht der Formel $\Theta_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10 H_2\Theta$. Sie verwittert über Schwefelsäure und färbt sich dann an der Luft blau; die Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen einen blauen und mit salpeters. Silber einen weifsen, leicht in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Platincyanverbindungen.

L. Ditscheiner (1) hat die Krystallform einiger von Schrötter dargestellten, aber noch nicht näher beschriebenen Cyanplatinverbindungen bestimmt. — *Rubidiumplatincyanür* krystallisirt in grünlichgelben, schwach fluorescirenden monoklinometrischen Prismen mit den Flächen $+P\infty \,.\, -P\infty \,.\, (P\infty) \,.\, \infty P \,.\, \infty P\infty \,.\, (\infty P\infty)$, den Neigungen $\infty P\infty : \infty P = 137^0 36'$; $\infty P : -P\infty = 63^0 47'$; $+P\infty : -P\infty = 120^0 37'$ und dem spitzen Axenwinkel $= 80^0 39{,}5'$, woraus sich für die Grundform das Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,1098 : 1 : 0,6372 ergiebt. — *Rubidiumbaryumplatincyanür* krystallisirt in gelblichweifsen monoklinometrischen Prismen von der Combination $+P \,.\, -P \,.\, \infty P \,.\, +P\infty \,.\, -P\infty \,.\, (\infty P\infty) \,.\, 0P \,.\, \infty P\infty$. Es ist die Neigung von $+P : +P = 97^0 57'$; $+P : \infty P = 102^0 6'$; $(\infty P\infty) : \infty P = 136^0 11'$; der spitze Axenwinkel $= 62^0 54'$; die Grundform hat demnach das Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0780 : 1 : 0,9745. Mit den entsprechenden Kaliumsalzen sind diese beiden Rubidiumverbindungen nicht isomorph, nach Ditscheiner's Angabe in Folge eines abweichenden Wassergehaltes. — *Ammoniummagnesiumplatincyanür*, $NH_4, Mg, Pt_2Cy_4 + 6 HO$, krystallisirt im rhombischen System. Die kirschrothen, stark fluorescirenden Krystalle sind Combinationen von $P \,.\, \breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$, mit den Neigungen von $\infty\bar{P}\infty : P = 116^0 20'$; P : P im

(1) Wien. Acad. Ber. L (2. Abth.), 373; Instit. 1865, 55.

brachydiagonalen Hauptschnitt = 141°34′; P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 127°20′, entsprechend dem Axenverhältniſs a (Makrodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1 : 0,7420 : 0,3948.

Schwefelcyanverbindungen.

E. W. Davy (1) hat die, übrigens schon längst von anderen Chemikern (2) beschriebene Beobachtung gemacht, daſs eine Lösung von reinem Schwefelcyankalium mit Salpetersäure oder noch mehr mit salpetriger Säure eine intensiv blutrothe Färbung annimmt, die sich von der mittelst Eisenoxydsalzen bewirkten durch gröſsere Vergänglichkeit unterscheidet.

Frisch gefälltes Chromoxydhydrat löst sich, nach W. L. Clasen (3), leicht in verdünnter Schwefelcyanwasserstoffsäure zu einer grünvioletten, in der Wärme intensiv grünen Lösung, welche über Schwefelsäure zu schwarzgrünem, amorphem, zerflieſslichem *Schwefelcyanchrom*, $Cr_2Cy_3S_6$, eintrocknet. Mit kohlens. Ammoniak gefälltes Zinnoxydulhydrat löst sich in Schwefelcyanwasserstoffsäure zum gröſseren Theil, unter Rücklassung eines hell orangegelben Niederschlags. Die farblose Lösung setzt beim Stehen, rascher beim Kochen Zinnoxydul ab und liefert dann beim weiteren Verdunsten citrongelbes *Schwefelcyanzinn*, $SnCyS_2$. Dasselbe färbt sich beim Erhitzen, ohne Aenderung der Form, braun, dann schwarz und schmilzt zuletzt unter Hinterlassung eines schwarzen, mit violettrothem Licht verglimmenden Rückstandes. Es löst sich in Wasser wie in absolutem Alkohol und die wässerige Lösung reflectirt das Licht blau. Kalilauge scheidet schwarzes Zinnoxydul ab und die verdampfte Lösung giebt tafelförmige Krystalle eines Doppelsalzes. In Schwefelcyankalium löst sich das Schwefelcyanzinn unter Abscheidung von braunem Schwefelzinn und das Filtrat liefert

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 228; Chem. Centr. 1865, 919. — (2) Jahresber. f. 1852, 439, 440. — (3) J. pr. Chem. XCVI, 349; Zeitschr. Chem. 1866, 101; Chem. Centr. 1866, 222.

zuerst Krystalle von Schwefelcyanzinn und zersetzt sich dann beim weiteren Verdampfen. Zinnoxydhydrat oder Antimonoxydhydrat lösen sich in Schwefelcyanwasserstoffsäure nicht oder nur in sehr geringer Menge auf. Schwefelcyanverbindungen.

P. T. Cleve (1) hat einige Schwefelcyanverbindungen des Goldes untersucht. Fügt man eine mit zweifach-kohlens. Kali neutralisirte Lösung von Goldchlorid zu überschüssig bleibendem Schwefelcyankalium, so entsteht ein voluminöser orangerother Niederschlag von *Kaliumgoldsulfocyanid*, $Au(CyS_2)_3 + KCyS_2$. Erhitzt man die Lösungen, so löst sich der Niederschlag auf und scheidet sich beim Erkalten mit unveränderter Zusammensetzung in feinen orangerothen Nadeln wieder ab; der gröfsere Theil bleibt jedoch in der Lösung, die sich beim Verdampfen unter Reduction von metallischem Gold und Entweichen von Schwefelblausäure zersetzt, so dafs schliefslich Chlorkalium und Kaliumgoldsulfocyanür herauskrystallisiren. Der Niederschlag von Kaliumgoldsulfocyanid wird durch Wasser zersetzt und löst sich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung setzt beim Vermischen mit verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit kupferrothe Nadeln ab; Natron bewirkt, unter Entfärbung, die Abscheidung eines schwarzblauen Pulvers, Ammoniak die Bildung von weifsen Nadeln; Eisenchlorid färbt sie blutroth, andere Metallsalze geben dunkelgefärbte Niederschläge. Das oben erwähnte *Kaliumgoldsulfocyanür*, $AuCyS_2 + KCyS_2$, erhält man am leichtesten durch Vermischen einer auf 80° erwärmten Lösung von Schwefelcyankalium mit kleinen Mengen von neutralem Goldchlorid, so lange der rothe Niederschlag beim Umrühren noch verschwindet. Das beim Verdampfen anschiefsende, durch Umkrystallisiren gereinigte Salz bildet lange, strohgelbe, abgestumpfte

(1) Aus Oefvers. af akad. Förhandl. XX, 283 in J. pr. Chem. XCIV, 14; Zeitschr. Chem. 1865, 412; Chem. Centr. 1865, 388; Bull. soc. chim. [2] IV, 26.

Schwefelcyanverbindungen.

Prismen, die über 100° schmelzen und sich dabei in Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Gold und Schwefelcyankalium zersetzen. Die wässerige Lösung setzt, mit Salzsäure vermischt, nur bisweilen kupferrothe Nadeln ab; sie giebt mit Ammoniak, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, salpeters. Silber und Bleizucker weiſse, mit Kupfervitriol gelbbraune, mit Zinnchlorür schwarzbraune, mit salpeters. Quecksilberoxydul schwarze Niederschläge; Eisenvitriol färbt roth unter Fällung von Gold, Schwefelwasserstoff färbt braun. Das weiſse Silbergoldsulfocyanür, $AgCyS_2 + AuCyS_2$, ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Ammoniak; am Licht wird es langsam schwarz. Der durch Ammoniak entstehende Niederschlag, $AuCyS_2 + NH_3$, zersetzt sich allmälig unter Schwärzung; an heiſses Wasser giebt er, unter Rücklassung eines grünen Pulvers, Ammoniak ab.

Säuren und dahin Gehöriges. Ameisensäure.

R. L. Maly (1) beobachtete, daſs sich reichlich Ameisensäure bilde, wenn man Natriumamalgam zu unter Wasser befindlichem oder schon darin gelöstem kohlens. Ammoniak bringt, oder auch, aber in geringerer Menge, wenn man fein granulirtes Zink und kohlens. Zink mit Kalilauge kocht. Entwickelt man aber mittelst reinem Zink oder Natriumamalgam und Marmor gleichzeitig Kohlensäure und Wasserstoff, so entsteht keine Spur Ameisensäure. Maly folgert hieraus, daſs zur Synthese der Ameisensäure Wasserstoff im Entstehungszustand, Kohlensäure im Moment der Uebertragung, so wie die Gegenwart einer starken Base nothwendig seien.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 118; Zeitschr. Chem. 1865, 532; Wien. acad. Anz. 1865, 46; J. pr. Chem. XCIV, 442; Chem. Centr. 1865, 628; J. pharm. [4] II, 428; Instit. 1865, 216; Chem. News XII, 13; Phil. Mag. [4] XXX, 360.

Ameisensäure.

Lorin (1) hat gefunden, dafs sich die Ameisensäure durch Spaltung der Oxalsäure unter dem Einflufs des Glycerins auch in concentrirterem Zustande gewinnen läfst. Zur Bereitung einer 56procentigen Säure in gröfserem Mafsstabe erhitzt man ein Gemenge von krystallisirter Oxalsäure mit entwässertem Glycerin. Die Reaction beginnt bei 75° und ist bei 90° in vollem Gang, indem neben der sich entwickelnden Kohlensäure verdünnte wässerige Ameisensäure übergeht. Fügt man nun, so wie die Entwickelung der Kohlensäure beendet ist, wiederholt eine neue Quantität Oxalsäure zu, so geht, indem die Zersetzung sogleich beginnt, eine concentrirtere Ameisensäure über, bis schliefslich, entsprechend der Gleichung $Є_2H_2Θ_4 + 2H_2Θ = ЄH_2Θ_2 + 2H_2Θ + ЄΘ_2$ auf je 126 Th. Oxalsäure 82 Th. 56 procentiger Ameisensäure gewonnen sind. Der Grund, warum anfangs eine wasserreichere Säure übergeht, scheint darin zu liegen, dafs sich bis zu einer gewissen Grenze eine Verbindung des Glycerins mit der Ameisensäure bildet. Der ganze Procefs geht mit grofser, an dem Eintritt und dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung erkennbarer Regelmäfsigkeit vor sich; es ist nicht nöthig auf die Temperatur besonders zu achten, und eine und dieselbe Menge Glycerin kann Monate lang zur ununterbrochenen Gewinnung der Säure verwendet werden. Läfst man entwässerte Oxalsäure auf Glycerin einwirken, so erhält man 75 procentige Ameisensäure; die Zersetzung beginnt dann schon unterhalb 50° und wegen des Aufschäumens mufs die Temperatur sorgfältig überwacht werden. Zur Darstellung von krystallisirbarem Ameisensäurehydrat ist es zweckmäfsiger, ameisens. Kupfer, statt des Bleisalzes, durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Ein-

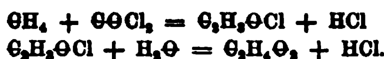
(1) Bull. soc. chim. [2] V, 7, 12; Compt. rend. LXI, 332, 335; Instit. 1865, 299; J. pharm. [4] II, 288; Zeitschr. Chem. 1865, 692; J. pr. Chem. XCVII, 168; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 300; Chem. Centr. 1865, 1004, 1056; Chem. News XII, 149.

Ameisensäure. facher erhält man dieselbe aber, wenn man entwässerte Oxalsäure unter ganz gelindem Erwärmen in 70procentiger Ameisensäure löst und nach dem Erkalten den von der krystallisirten Oxalsäure abgegossenen, flüssig gebliebenen Theil für sich der Destillation unterwirft. Das nahezu wasserfreie Destillat liefert bei guter Abkühlung krystallisirbare Ameisensäure. — Von allen ameisensauren Salzen liefert nur das Kupfersalz durch Einwirkung der Wärme eine concentrirtere (87procentige) Ameisensäure; durch Zersetzung der ameisens. Salze mit Schwefelsäure (oder der zweifach-sauren Salze für sich) läfst sich nur selten und stets nur wenig einer 70procentigen Säure gewinnen. Entwässerte Oxalsäure gab, bei sorgfältigem Erhitzen für sich, eine ziemliche Menge 55procentiger Säure. Läfst man Ameisensäure von etwa 57 pC. über concentrirter Schwefelsäure stehen, so bleibt schliefslich eine 63procentige, dem Hydrat $2\,\text{Є}H_2\Theta_2 + 3\,H_2\Theta$ entsprechende Säure. — Lorin giebt ferner an, dafs sich auch die Aether der Ameisensäure leicht in gröfserem Mafsstabe darstellen lassen, indem man das entwässerte Glycerin gleichzeitig mit äquivalenten Mengen von Oxalsäure und desjenigen Alkohols zusammenbringt, dessen Aether man gewinnen will. Man läfst die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe eine Zeit lang wieder in die Retorte zurückfliefsen und destillirt erst einige Zeit nach der völligen Zersetzung der Oxalsäure. 500 Grm. Amylalkohol geben so das gleiche Gewicht ameisens. Amyl.

Essigsäure. Th. Harnitz-Harnitzky (1) hat die Synthese der Essigsäure (und Capronsäure, s. diese), wie früher (2) die der Benzoësäure ausgeführt (3). Leitet man Chlorkohlenoxyd und

(1) Compt. rend. LX, 923; Bull. soc. chim. [2] III, 363; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 121; Zeitschr. Chem. 1865, 397; Chem. Centr. 1865, 812; Phil. Mag. [4] XXIX, 537. — (2) Jahresber. f. 1864, 342. — (3) A. Nacquet (Bull. soc. chim. [2] IV, 90) überzeugte sich, dafs auf dem von Catton (vgl. Jahresber. f. 1863, 315; f. 1864, 335) zur Synthese organischer Säuren angegebenen Weg nicht die angekündigten Resultate erlangt werden können.

Sumpfgas in eine auf 120° erhitzte Retorte, so verbinden sie sich unter Entwickelung von Salzsäure zu Chloracetyl, welches letztere mit Wasser wieder in Essigsäure und Salzsäure zerfällt: Essigsäure.



$$\Theta H_4 + \Theta\Theta Cl_2 = \Theta_2H_3\Theta Cl + HCl$$
$$\Theta_2H_3\Theta Cl + H_2\Theta = \Theta_2H_4\Theta_2 + HCl.$$

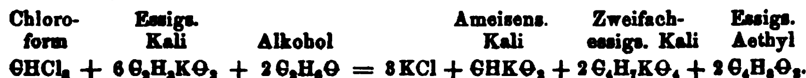
Die energische Einwirkung und die rasche Strömung der Gase lassen in den Vorlagen, selbst bei guter Abkühlung, nur wenig von dem Product sich ansammeln; das meiste verdichtet sich in einer Aetznatron enthaltenden Flasche. Die gebildete Essigsäure wurde durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen.

H. Basset (1) hat, im Anschluſs an Seine früheren ähnlichen Mittheilungen (2), auch die Einwirkung von Chlorpikrin und Chloroform auf essigs. Kali untersucht. Chlorpikrin wird beim Erhitzen mit geschmolzenem essigs. Kali und Alkohol auf 100° mit Leichtigkeit und ohne Gasentwickelung zersetzt; bei Anwendung von 9 Aeq. essigs. Kali ist die Zersetzung vollständig. Es bilden sich dabei Chlorkalium, salpetrigs., kohlens., zweifach-essigs. Kali und essigs. Aethyl, entsprechend der Gleichung:



$$\Theta(N\Theta_2)Cl_3 + 9\,\Theta_2H_3K\Theta_2 + 3\,\Theta_2H_6\Theta = 3\,KCl + KN\Theta_2 + \Theta K_2\Theta_3 + 3\,\Theta_4H_8\Theta_2 + 3\,\Theta_4H_7K\Theta_4$$

Chloroform wirkt auf essigs. Kali bei Gegenwart von Alkohol erst bei 125° ein, indem (neben etwas Kohlenoxyd) Chlorkalium, ameisens. Kali, zweifach-essigs. Kali und essigs. Aethyl entsteht:



$$\Theta HCl_3 + 6\,\Theta_2H_3K\Theta_2 + 2\,\Theta_2H_6\Theta = 3\,KCl + \Theta HK\Theta_2 + 2\,\Theta_4H_7K\Theta_4 + 2\,\Theta_4H_8\Theta_2.$$

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 31; Chem. News XI, 89; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 255; J. pr. Chem. XCV, 292; Zeitschr. Chem. 1865, 349; Chem. Centr. 1865, 495; Bull. soc. chim. [2] IV, 222. — (2) Jahresber. f. 1864, 476.

Essigs. Uranoxydnatron.

C. v. Hauer (1) hat das essigs. Uranoxydnatron, das bis jetzt nur in Tetraëdern mit dreiflächiger Zuspitzung der Ecken bekannt war (2), in kleinen wohlausgebildeten Rhombendodekaëdern erhalten.

Dichloressigsäure.

Chloralhydrat, $\text{Ɵ}_2HCl_3\text{Ɵ} + H_2\text{Ɵ}$, zerfällt, nach E. J. Maumené (3), beim Erwärmen mit Silberoxyd und Aether unter Bildung von Dichloressigsäure, und eben so geht diese Säure oberhalb 170° fast rein über, wenn man Chloral, welches mit feuchtem Chlor dargestellt wurde, der Destillation unterwirft.

Essigsäureanhydrid.

J. Broughton (4) hat dargethan, daſs die Säure-Anhydride auch durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf ein Metallsalz der betreffenden Säure bei höherer Temperatur erhalten werden können. Zur Darstellung des Essigsäureanhydrids, dessen Bildung der Gleichung



entspricht, erhitzt man fein zerriebenes, bei 120° getrocknetes essigs. Bleioxyd mit Schwefelkohlenstoff in einer starken, nur zu $^1/_3$ mit dem Gemenge angefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit auf 165°, indem man die Röhre, um die Kohlensäure entweichen zu lassen, von Zeit zu Zeit öffnet. Der flüssige, vom Schwefelblei getrennte Röhreninhalt liefert bei der Destillation zuerst den überschüssigen Schwefelkohlenstoff, dann wenig Essigsäure mit einer Spur Aceton und zuletzt das bei 137° siedende Essigsäureanhydrid. Mit essigs. Silber erfolgt dieselbe Umsetzung in kürzerer Zeit. Läſst man den Schwefelkohlenstoff auf das Metallsalz bei Gegenwart eines Alko-

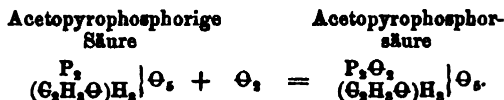
(1) Pogg. Ann. CXXV, 149. — (2) L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) IV, 639. — (3) Compt. rend. LXI, 953; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 206; Zeitschr. Chem. 1866, 96; Chem. Centr. 1866, 256. — (4) Chem. Soc. J. [2] III, 21; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 118; J. pr. Chem. XCIV, 270; Zeitschr. Chem. 1865, 305; Chem. Centr. 1865, 369; Bull. soc. chim. [2] IV, 212.

hols einwirken, so bildet sich, wie Broughton durch Darstellung des essigs. Phenyls (vgl. dieses) nachwies, der betreffende zusammengesetzte Aether. Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorblei, oxals. und schwefels. Blei werden von Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen, leicht aber Ferrocyanblei, benzoës. und bernsteins. Blei. Mit salpeters. Silber entsteht neben Schwefelsilber eine grüne Flüssigkeit und ein fester weifser Körper; mit ameisens. Blei bilden sich unter reichlicher Gasentwickelung, neben Schwefelblei und einer stark riechenden Schwefelverbindung, nur Spuren einer Säure, aber nicht das Anhydrid der Ameisensäure.

Die im Jahresber. f. 1864, 328 erwähnte acetopyrophosphorige Säure verwandelt sich, nach N. Menschutkin (1), durch Einwirkung von Oxydationsmitteln, am besten von Wasserstoffsuperoxyd, leicht in *Acetopyrophosphorsäure*. Vermischt man eine Lösung von Baryumsuperoxyd in möglichst wenig verdünnter Salzsäure mit wässerigem acetopyrophosphorigs. Kali, so scheidet sich beim Umrühren sogleich, beim ruhigen Stehen nach einigen Stunden ein krystallinischer, auch in verdünnten Säuren nur schwierig löslicher Niederschlag aus, der aus *acetopyrophosphors. Baryt*, $P_2(C_2H_3O)HBa_2O_7 + 2H_2O$, besteht. Fällt man eine Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure genau mit Schwefelsäure aus, so liefert das mit Ammoniak neutralisirte Filtrat auf Zusatz von essigs. Blei einen weifsen, nicht in Wasser aber leicht in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag von *acetopyrophosphors. Bleioxyd*, $P_2(C_2H_3O)Pb_3O_7$. Das in analoger Weise erhaltene *acetopyrophosphors. Silberoxyd*, $P_2(C_2H_3O)Ag_3O_7$, ist ein weifser, leicht gelb werdender Niederschlag, der sich ohne Zersetzung in verdünntem Ammoniak oder Salpetersäure löst; in Berührung mit concentrirtem Ammo- Acetopyrophosphorsäure.

(1) Compt. rend. LX, 532; Bull. soc. chim. [2] III, 269; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 254; Zeitschr. Chem. 1865, 340; J. pr. Chem. XCVI, 420; Chem. Centr. 1865, 1102.

niak scheidet sich ein Theil des Silbers als schwarzes Pulver ab. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, sehr leicht beim Schmelzen mit ätzenden oder kohlens. Alkalien, verwandelt sich die Acetopyrophosphorsäure in Phosphorsäure. Ihre Bildung aus acetopyrophosphoriger Säure erklärt sich einfach durch die Aufnahme von 2 At. Sauerstoff :



Acetopyrophosphorige Säure — Acetopyrophosphorsäure

$$\left.\begin{matrix}P_2\\(\mathrm{C_2H_3O})H_3\end{matrix}\right\}O_6 + O_2 = \left.\begin{matrix}P_2O_2\\(\mathrm{C_2H_3O})H_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.

A. Geuther (1) hat Seine früheren Angaben (2) über die Producte der Einwirkung von Natrium auf essigs. Aethyl nun vervollständigt. Er bezeichnet jetzt die Säure des Dimethylencarbonäthernatron genannten, nach der Gleichung: $2\,C_2H_3\,(C_2H_5)\,O_2 + Na_2 = C_2H_5NaO_2 + C_6H_9NaO_3$ entstehenden Natronsalzes, $C_6H_9NaO_3$, als *Aethyldiacetsäure* oder *Aethylendimethylencarbonsäure*. Bei der Destillation mit Wasser zerfällt dieses Salz in Aceton, Alkohol, Kohlensäure und neutrales kohlens. Natron (3) :



Aethyldiacets. Natron — Aceton — Alkohol — Kohlens. Natron

$$2\,C_6H_9NaO_3 + 3\,H_2O = 2\,C_3H_6O + 2\,C_2H_6O + CO_2 + CNa_2O_3.$$

Die Aethyldiacetsäure, $C_6H_{10}O_3$, läfst sich aus dem Natronsalz durch trockene Salzsäure oder Kohlensäure (bei 180°) oder zweckmäfsiger durch Zersetzung der frisch bereiteten concentrirten Lösung mit der berechneten Menge von Eisessig und Schütteln mit Aether abscheiden. Bei der Zersetzung mit Salzsäure oder Kohlensäure entsteht hierbei noch eine feste krystallisirbare Säure, die unten er-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 387; Zeitschr. Chem. 1866, 5; Arch. Pharm. [2] CXXV, 29, 201. — (2) Jahresber. f. 1863, 324. — (3) Geuther vermuthet, dafs die Aethyldiacetsäure auch im Harn vorkommen könne, sofern durch Versuche von Alsberg die Angabe von Petters, Kaulich und Betz (Jahresber. f. 1861, 805) über das Vorhandensein von Aceton in dem mit Eisenchlorid sich dunkelbraunroth färbenden Harn eines Diabetikers bestätigt wird.

wähnte Dehydracetsäure. Die Aethyldiacetsäure bildet eine farblose, obstartig reichende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,03 bei 5° und dem (corrigirten) Siedepunkt 180°,8. Sie röthet Lackmus erst bei Gegenwart von Wasser, färbt sich mit neutralem Eisenchlorid dunkelviolettroth, destillirt mit Wasserdämpfen unverändert, zersetzt sich aber mit starken Säuren oder Alkalien sowie auch mit Wasser bei 150°, wie das Natronsalz. Das amorphe Barytsalz zerfällt beim wiederholten Eintrocknen oder Kochen unter Abscheidung von kohlens. Baryt; das Kupfersalz, $G_6H_9CuO_3$, scheidet sich beim Vermischen des Natronsalzes mit neutralem essigs. Kupferoxyd als blaſsgrünes krystallinisches Pulver ab, welches beim raschen Erhitzen unter Sublimation von weiſsen, wollig verfilzten Nadeln schmilzt und beim Kochen mit Wasser unter Verflüchtigung von theilweise zersetzter Säure sich zerlegt. *Aethyldiacets. Aethyl*, $G_8H_{14}O_3$, bildet sich, wie früher angegeben, beim Erhitzen des Natronsalzes mit Jodäthyl auf 160 bis 170° als farblose, eigenthümlich ätherartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,998 bei 12° und dem (corrigirten) Siedepunkt 198°. Es ist in kaltem Wasser etwas löslicher als in warmem, färbt verdünntes Eisenchlorid nach einiger Zeit blau und zersetzt sich mit Barytwasser langsam unter Bildung von kohlens. Baryt. Das in analoger Weise erhaltene *äthyldiacets. Methyl*, $G_7H_{12}O_3$, siedet (corrigirt) bei 186°,8, hat das spec. Gew. 1,009 bei 6° und färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls tief blau. — Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf äthyldiacets. Aethyl bilden sich, neben Alkohol und Wasser, die beiden stickstoffhaltigen Körper $G_8H_{15}NO_2$ und $G_6H_{11}NO_2$, deren Eigenschaften schon früher mitgetheilt wurden. — Zur Gewinnung der oben erwähnten *Dehydracetsäure* löst man den beim Erhitzen des äthyldiacets. Natrons im Kohlensäurestrom bleibenden bräunlichen Rückstand in Wasser und übersättigt die, vorher durch Schütteln mit Aether von einem Theil der färben-

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.

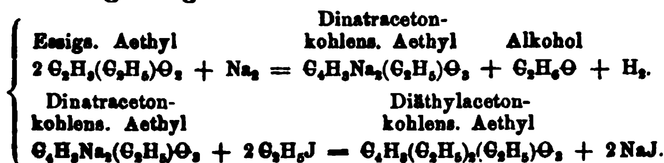
den Substanzen befreite Lösung mit Salzsäure oder Essigsäure. Die ausgeschiedenen (durch zwei harzartige Körper verunreinigten) Krystalle werden in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers durch Krystallisiren aus siedendem Wasser oder durch Destillation gereinigt. Die so erhaltene Dehydracetsäure, $\text{G}_8H_8\Theta_4$, bildet nadel- oder tafelförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle; sie schmilzt unter Ausstofsung kratzend wirkender Dämpfe bei 108°,5 bis 109°, siedet (corrigirt) bei 269°,6, löst sich in etwa 1000 Th. Wasser von 6°, reichlicher in heifsem Wasser, so wie in heifsem Alkohol und in Aether. Die mit Barytwasser sorgfältig neutralisirte Lösung hinterläfst beim Verdunsten über Schwefelsäure das reine Barytsalz, $\text{G}_8H_7Ba\Theta_4 + H_2\Theta$, in rhombischen Tafeln; beim Kochen bräunt sich die Lösung unter Abscheidung von kohlens. Baryt. Das Natronsalz, $\text{G}_8H_7Na\Theta_4 + 2H_2\Theta$, bildet lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das Kalksalz, $\text{G}_8H_7Ca\Theta_4$ (bei 150°), dicke rhombische Säulen. Die Lösung des Barytsalzes giebt mit essigs. Zink, -Kupfer und salpeters. Silber (aber nicht mit essigs. Blei) krystallinische Niederschläge.

E. Frankland und B. F. Duppa (1) haben ebenfalls die aus essigs. Aethyl durch Natrium unter Mitwirkung von Jodäthyl, Jodmethyl oder Jodamyl entstehenden Körper zum Gegenstand einer ausgedehnten Untersuchung gemacht, mit einem Resultat, welches für einen Theil der Producte die früheren Angaben Geuther's bestätigt. Läfst man reines essigs. Aethyl (2) in der Art auf Natrium

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 198, 458; XV, 37; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 204, 328; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 395; 1866, 270; vorläufige Anzeige bezüglich eines Theils der Resultate : Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 217; Chem. Centr. 1865, 589; Compt. rend. LX, 853; Bull. soc. chim. [2] IV, 209; Sill. Am. J. [2] XLI, 115. — (2) Frankland und Duppa bereiteten den Essigäther für obigen Zweck durch Uebergiefsen von 6 Kilogrm. geschmolzenem essigs. Natron mit einem Gemisch von 3,6 Kilogrm. 97procentigem Alkohol und 9

einwirken, dafs die in einem Kühlapparat verdichteten Dämpfe des im Oelbad schliefslich auf 130° erhitzten Aethers stets wieder auf Natrium fliefsen, so löst sich nicht viel weniger als 1 At. des letzteren auf 1 Mol. des ersteren. Erhitzt man nun das flüssige (beim Erkalten krystallinisch erstarrende) Product mit einer der des aufgelösten Natriums äquivalenten Menge von Jodäthyl einige Stunden auf 100° und destillirt sodann das Ganze mit viel und mehrmals erneuertem Wasser, so erhält man ein, auf einer wässerigen Schichte schwimmendes, strohgelbes ätherisches Destillat, welches (nach dem Waschen und Trocknen mit Chlorcalcium) durch fractionirte Destillation des zwischen 120 und 265° siedenden Theils zwei Flüssigkeiten liefert, von welchen die eine A (mit dem Siedep. 204 bis 208°) die Producte enthält, deren Bildung auf der Verdoppelung des Mol. des Essigäthers beruht; in der anderen Flüssigkeit B, von niedrigerem Siedepunkt, finden sich die Producte, deren Bildung auf dem Ersatz von Wasserstoff des Methyls des Essigsäureäthers durch Aethyl beruht. — Die Flüssigkeit A enthält zwei, durch sorgfältige fractionirte Destillation trennbare Aetherarten, welche als diäthylacetonkohlens. und äthylacetonkohlens. Aethyl bezeichnet werden und deren Bildung sich aus den nachstehenden Gleichungen ergiebt :

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.



Essigs. Aethyl + Na₂ = Dinatracetonkohlens. Aethyl + Alkohol

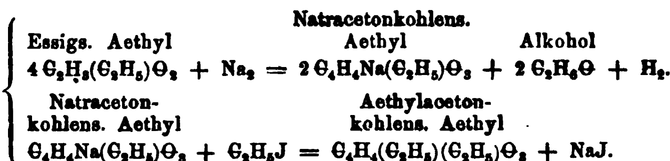
$$2\,\mathrm{C_2H_3(C_2H_5)O_2} + \mathrm{Na_2} = \mathrm{C_4H_3Na_2(C_2H_5)O_3} + \mathrm{C_2H_6O} + \mathrm{H_2}.$$

Dinatracetonkohlens. Aethyl + ... = Diäthylacetonkohlens. Aethyl

$$\mathrm{C_4H_3Na_2(C_2H_5)O_3} + 2\,\mathrm{C_2H_5J} = \mathrm{C_4H_3(C_2H_5)_2(C_2H_5)O_3} + 2\,\mathrm{NaJ}.$$

Kilogrm. concentrirter Schwefelsäure, Abdestilliren nach zwölfstündigem Stehen und Rectification des (6 Kilogrm. betragenden) alkoholfreien Aethers über geschmolzenes und gepulvertes Chlorcalcium. Den Alkohol läfst man zweckmäfsig mittelst einer engen Glasröhre und unter fortwährendem Umrühren auf den Boden des die Säure enthaltenden Gefäfses fliefsen; auch ist es rathsam die Aetherschwefelsäure vor der Anwendung 24 Stunden stehen zu lassen.

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.



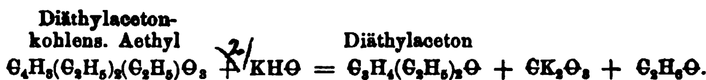
Essigs. Aethyl — Natracetonkohlens. Aethyl — Alkohol

$$4\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = 2\,C_4H_4Na(C_2H_5)O_3 + 2\,C_2H_6O + H_2.$$

Natracetonkohlens. Aethyl — Aethylacetonkohlens. Aethyl

$$C_4H_4Na(C_2H_5)O_3 + C_2H_5J = C_4H_4(C_2H_5)(C_2H_5)O_3 + NaJ.$$

Das *diäthylacetonkohlens. Aethyl*, $C_{10}H_{18}O_3$, ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack; es ist unlöslich in Wasser, aber mischbar in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether; es hat das spec. Gew. 0,9738 bei 20° und siedet ohne Veränderung bei 210 bis 212°. Wässerige Lösungen von Kali oder Natron wirken kaum darauf ein, Baryt- oder Kalkwasser, sowie siedendes alkoholisches Kali zersetzen es aber sehr leicht unter Bildung von Diäthylaceton und kohlens. Salz:



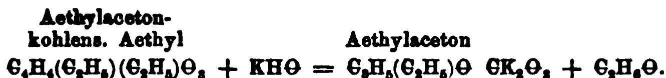
Diäthylacetonkohlens. Aethyl — Diäthylaceton

$$C_4H_3(C_2H_5)_2(C_2H_5)O_3 + 2\,KHO = C_3H_4(C_2H_5)_2O + CK_2O_3 + C_2H_6O.$$

Das *Diäthylaceton*, $C_7H_{14}O$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruch und Geschmack; es löst sich nur wenig in Wasser, mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether und hat das spec. Gew. 0,8171 bei 22° und den Siedepunkt 137°,5 bis 139°. Es wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert, oxydirt sich nicht an der Luft, reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung und bildet mit zweifach-schwefligs. Natron eine ölartige Verbindung. Es ist isomer mit Butyron, Oenanthol und dem von Fittig (1) durch Einwirkung von Aetzkalk auf Valeral erhaltenen Keton. — Das nach obiger Gleichung entstehende *äthylacetonkohlens. Aethyl*, $C_8H_{14}O_3$ (2), ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und gewürzhaftem Geschmack; es ist fast unlöslich in Wasser, mischt sich mit

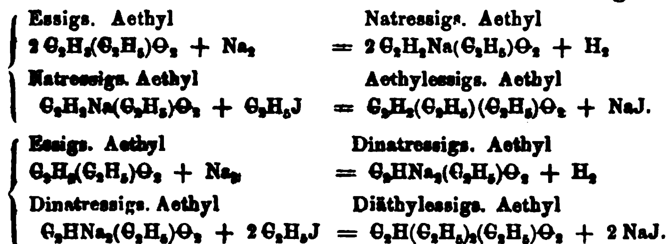
(1) Jahresber. f. 1860, 319. — (2) Geuther's äthyldiacets. Aethyl.

Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, siedet unzersetzt bei 195° und hat das spec. Gew. 0,9834 bei 16°. Es wird von wässerigen Alkalien in der Siedehitze, leichter noch durch Barytwasser oder alkoholische Kalilösung angegriffen, indem neben Kohlensäure und Alkohol Aethylaceton entsteht : Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.


Aethylaceton-kohlens. Aethyl — Aethylaceton

$$C_4H_4(C_2H_5)(C_2H_5)O_3 + KHO = C_3H_5(C_2H_5)O\ CK_2O_3 + C_2H_6O.$$

Das reine, aus der Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron abgeschiedene *Aethylaceton*, $C_5H_{10}O$, ist eine farblose, stark und angenehm, etwas nach Campher riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8132 bei 13° oder 0,8040 bei 22°. Es siedet bei 101°, absorbirt weder Sauerstoff aus der Luft, noch reducirt es Silber aus ammoniakalischen Lösungen. Mit zweifach-schwefligs. Natron bildet es eine in grofsen luftbeständigen Krystallen anschiefsende Verbindung. — Das durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther entstehende, oben erwähnte Product B von niedrigerem Siedepunkt liefert bei wiederholter Rectification zwei ätherartige (durch Behandlung mit heifsem Barytwasser zu reinigende) Flüssigkeiten, von denen die eine, bei 118 bis 122° siedende, als äthylessigs. (oder äthacets.) Aethyl, die andere, mit dem Siedepunkt 150 bis 157°, als diäthylessigs. (oder diäthacets.) Aethyl bezeichnet wird. Sie entstehen nach den Gleichungen :


Essigs. Aethyl — Natressigs. Aethyl

$$2\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = 2\,C_2H_2Na(C_2H_5)O_2 + H_2$$

Natressigs. Aethyl — Aethylessigs. Aethyl

$$C_2H_2Na(C_2H_5)O_2 + C_2H_5J = C_2H_2(C_2H_5)(C_2H_5)O_2 + NaJ.$$

Essigs. Aethyl — Dinatressigs. Aethyl

$$C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = C_2HNa_2(C_2H_5)O_2 + H_2$$

Dinatressigs. Aethyl — Diäthylessigs. Aethyl

$$C_2HNa_2(C_2H_5)O_2 + 2\,C_2H_5J = C_2H(C_2H_5)_2(C_2H_5)O_2 + 2\,NaJ.$$

Das *äthylessigs. Aethyl*, $C_6H_{12}O_2 = C_2H_2(C_2H_5)_2O_2$, hat alle Eigenschaften des butters. Aethyls; sein spec. Gew. ist = 0,8942 bei 0°, und der Siedepunkt liegt bei 119°; die

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.

daraus durch Zersetzung mit alkoholischem Kali abgeschiedene Säure, die *Aethylessigsäure*, $C_4H_8O_2 = C_2H_2(C_2H_5)HO_2$, riecht wie Buttersäure (mit der sie identisch ist) und siedet bei 161°. Das Silbersalz, $C_4H_7AgO_2$, bildet zu kugeligen Massen vereinigte nadelartige Krystalle. — Das *diäthylessigs. Aethyl*, $C_8H_{16}O_2 = C_2H(C_2H_5)_2O_2$, ist eine farblose, angenehm pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 151° und dem spec. Gew. 0,8822 bei 0°. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether und liefert durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung die *Diäthylessigsäure*, welche sich von der isomeren Capronsäure durch den verschiedenen Geruch und das Verhalten des Silbersalzes unterscheidet. Das *diäthylessigs. Silber*, $C_6H_{11}AgO_2$, bildet in Wasser lösliche, asbestähnliche, seideglänzende Krystalle, welche in starkem Licht sich braun färben, während das caprons. Silber in Wasser fast unlöslich ist und in breiten, wenig lichtempfindlichen Tafeln krystallisirt. *Diäthylessigs. Baryt*, $C_6H_{11}BaO_2$, ist eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Masse. — Jodmethyl wirkt auf die Natriumverbindung des Essigäthers schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein. Unter Abscheidung von Jodnatrium bildet sich ein in der Kälte flüssig bleibendes, ätherartiges Product, welches nach dem Abdestilliren mit Wasser in dem öligen bei 183 bis 184° siedenden Theil des Destillats zwei Verbindungen, methylacetonkohlens. Aethyl und dimethylacetonkohlens. Aethyl, enthält, deren Bildung sich ganz in derselben Weise erklärt, wie die ihrer Homologen mit Jodäthyl (1). Die Trennung beider geschieht durch Behandlung mit siedendem wässerigem Kali, durch welches das dimethylacetonkohlens. Aethyl kaum angegriffen wird, während das methylacetonkohlens. Aethyl, wie die homologe Aethyl-

(1) Aufser den obengenannten Körpern wurde auch das mit butters. Aethyl isomere, später genauer zu beschreibende *dimethylessigs. Aethyl*, $C_6H_{12}O_2 = C_2H(CH_3)_2(C_2H_5)O_2$, erhalten.

Aus essigs. Aethyl durch Natrium und Jodäthyl entstehende Säuren.

verbindung, sich leicht damit zersetzt. Das *dimethylacetonkohlens. Aethyl*, $C_8H_{14}O_3 = C_4H_3(CH_3)_2(C_2H_5)O_3$, ist eine farblose, etwas ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, siedet bei 184° und hat das spec. Gew. 0,9913 bei 16°. Durch wässeriges Kali wird es kaum zersetzt; mit heifser alkoholischer Kalilösung oder durch kaltes Barytwasser zerfällt es, analog der Aethylverbindung, in Kohlensäure, Alkohol und *Dimethylaceton*, $C_5H_{10}O = C_3H_4(CH_3)_2O$. Dieses ist eine leicht bewegliche, angenehm nach Petersilie und Aceton riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 93°,5 und dem spec. Gew. 0,8099 bei 13°; es wird, wie das Diäthylaceton, nur schwierig oxydirt und bildet mit zweifach-schwefligs. Natron nur schwierig eine krystallisirte Verbindung. Das *methylacetonkohlens. Aethyl*, $C_7H_{12}O_3$, zersetzt sich, wie schon oben erwähnt, mit wässerigem Kali sehr leicht unter Bildung von Kohlensäure, Alkohol und *Methylaceton*, $C_4H_8O = C_3H_5(CH_3)O$, welches mit zweifach-schwefligs. Natron eine krystallinische Verbindung eingeht und daraus durch Destillation mit wässerigem Kali rein erhalten wird. Es ist eine leicht bewegliche, dem Chloroform etwas ähnlich riechende, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit von dem Siedepunkt 81° und dem spec. Gew. 0,8125 bei 13°. Es ist wahrscheinlich identisch mit Freund's (1) Acetyläthyl. — Frankland und Duppa geben ferner noch vorläufig an, dafs bei der Einwirkung von Jodamyl auf die Natriumverbindung des Essigäthers ein Gemenge von Aethern entsteht, aus welchem durch Behandlung des zwischen 170 und 190° siedenden Antheils mit alkoholischer Kalilösung eine Säure, die *Amylessigsäure*, $C_2H_2(C_5H_{11})HO_2$, erhalten wird, welche Sie als mit der Oenanthylsäure

(1) Jahresber. f. 1860, 312.

identisch betrachten. — Bezüglich der von Frankland und Duppa angestellten theoretischen Betrachtungen über die Constitution der vorstehend beschriebenen Körper müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Acetonitril. C. Engler (1) überzeugte sich, dafs der Siedepunkt des reinen Acetonitrils, wie es durch Erhitzen von Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten wird, bei 76°,5 bis 77°,5 (corrig. 77°,6) liegt. Das aus methylschwefels. Baryt und Cyankalium dargestellte, bei 71°,5 bis 73° siedende Präparat zeigt nach sorgfältiger Rectification und Behandlung mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd (zur Entfernung von noch beigemengtem Methylalkohol und Ameisensäure) ebenfalls den oben angegebenen Siedepunkt.

Acetonitrilbromür. Engler (2) hat ferner Näheres über das schon im Jahresbericht f. 1864, 324 erwähnte Acetonitrilbromür und über einige andere analoge Bromverbindungen (vgl. Propionitril und Benzonitril) mitgetheilt. Zur Darstellung des Acetonitrilbromürs, G_2H_3, N, Br_2, erwärmt man eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Brom und Acetonitril, oder noch besser von 1 Th. Brom und 6 Th. Acetonitril im Wasserbade bis zum Verschwinden der Bromdämpfe und unterwirft dann das Product der Destillation, wo (neben dem überschüssigen Acetonitril) das Bromür als krystallinische, durch vorsichtige Sublimation weiter zu reinigende Kruste erhalten wird. Es bildet regelmäfsige, säulenförmige, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörende Krystalle, welche sich unter Zersetzung leicht in Alkohol, Aether und Wasser lösen, bei 65° unter vorheriger Schmelzung sublimiren und an feuchter Luft unter Entwickelung von Bromwasserstoff in ein Gemenge von Bromammonium, essigs. Ammoniak, Acetamid und einem

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 137; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 314; J. pr. Chem. XCVII, 100; Chem. Centr. 1865, 322; Bull. soc. chim. [2] IV, 149. — (2) Ebendaselbst.

weifsen krystallinischen Körper sich zersetzen. Dieser letztere scheidet sich auch beim Stehen einer mit Wasser vermischten weingeistigen Lösung des Bromürs in dünnen nadelförmigen Krystallen ab. Die Analyse dieser noch näher zu untersuchenden Verbindung entspricht der Formel $C_6H_7Br_3N_2O_2$. — Jod verbindet sich mit Acetonitril (oder Benzonitril) weder für sich bei 200°, noch unter Vermittelung von Phosphor.

A. Mylius (1) hat einige analytische Versuche mit den aus Aethyl- und Methylalkohol durch Einwirkung von Alkalien entstehenden harzartigen Körpern angestellt. Ein rothes, in Alkalien unlösliches Harz von constanter, vielleicht der Formel $C_6H_8O = 3C_2H_4O - 2H_2O$ entsprechender Zusammensetzung wird durch Erhitzen einer Lösung von Aetznatron in Aethyl- oder Methylalkohol und Vermischen der roth gewordenen Flüssigkeit mit Wasser erhalten. Mit Methylalkohol entsteht dasselbe leichter und in gröfserer Menge; es schmilzt bei 59°, das mit Aethylalkohol gewonnene bei 65°. Gleichzeitig bildet sich etwas Ameisensäure. Erhitzt man eine alkoholische Natronlösung unter gewöhnlichem Druck, so wechselt das durch Säuren ausgefällte, in Alkalien lösliche Harz in der Zusammensetzung und eben so unterscheidet sich das durch Erhitzen der alkoholischen Natronlösung bei Gegenwart von essigs. oder ameisens. Natron gebildete Harz durch einen gröfseren, annähernd der Formel $C_{14}H_{18}O$ entsprechenden Kohlenstoffgehalt. Aldehydharz.

Vermischt man, nach C. Friedel (2), Chloraceten, C_3H_5Cl (3), nach und nach mit abgekühltem Natrium- Aceton.

(1) Chem. News XI, 148; Zeitschr. Chem. 1865, 526; Chem. Centr. 1865, 1156. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 181; Compt. rend. LX, 930; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 320; J. pr. Chem. XCVI, 62; Zeitschr. Chem. 1865, 398; Chem. Centr. 1865, 770; Phil. Mag. [4] XXIX, 535. — (3) Jahresber. f. 1859, 383.

methylat, so bildet sich unter Abscheidung von Chlornatrium und entsprechend der Gleichung :



$$C_3H_5Cl + CH_3NaO = NaCl + C_3H_6O$$

Aceton, welches durch Behandlung des Destillats mit Chlorcalcium und Entfernen des Methylalkohols mit übermangans. Kali rein (Siedep. 56 bis 59°) erhalten werden kann.

Monochloraceton. Das nach dem Verfahren von Riche (1) durch electrolytische Zersetzung einer Mischung von Salzsäure und Aceton erhaltene *Monochloraceton*, C_3H_5ClO, ist nach E. Linnemann (2) nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Epichlorhydrin. Es bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizendem Geruch. Es hat das spec. Gew. 1,162 bei 16° und siedet bei 0,735 M. Druck bei 119° (Riche fand den Siedep. = 117° und das spec. Gew. = 1,14 bei 14°). Es löst sich leicht in Alkohol und Aether sowie in etwa 10 Vol. Wasser. Von festem Aetzkali wird es unter Bräunung, von Natrium unter Explosion zersetzt; mit Brom entwickelt es Bromwasserstoff und mit zweifach-schwefligs. Alkalien geht es keine Verbindung ein. Durch Zink und Salzsäure wird es leicht in Aceton umgewandelt. Durch Einwirkung von Silberoxyd zerfällt es, unter Abscheidung von metallischem Silber und Chlorsilber, in Kohlensäure und in ein gelöst bleibendes Silbersalz, dessen Zusammensetzung $C_4H_6Ag_2O_5$ auf eine Verbindung von essigs. und glycols. Silber deutet, ohne dafs jedoch diese Säuren daraus abgeschieden werden konnten. Das entsprechende Kalksalz, $C_4H_6Ca_2O_5 + H_2O$, war leichtlöslich und in Prismen krystallisirbar. Als weitere Zersetzungsproducte des Monochloracetons durch Silberoxyd treten Essigsäure, Ameisensäure und braune syrupartige Körper auf.

(1) Jahresber. f. 1859, 339. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 170; Zeitschr. Chem. 1865, 425; J. pr. Chem. XCVI, 442; Chem. Centr. 1865, 502; J. pharm. [4] II, 72.

Dichloraceton.

G. Borsche und R. Fittig (1) haben Untersuchungen ausgeführt über einige Derivate des Acetons und über die Umwandlung desselben in Allylen. Zur Darstellung des *Dichloracetons*, $G_3H_4Cl_2\Theta$, in gröfserer Menge leitet man Chlorgas in der Kälte so lange in Aceton, bis dieses gelbgrün gefärbt ist, erhitzt dann die Flüssigkeit einige Stunden zum Sieden, indem man die in einem aufwärts gerichteten Kühlrohr verdichteten Dämpfe wieder zurückfliefsen läfst, und reinigt das Product durch fractionirte Destillation. Das reine Dichloraceton riecht angenehm ätherartig und siedet constant bei 120°. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Fünffach-Chlorphosphor nicht angegriffen, erhält man aber das Gemenge beider etwa zwei Tage lang im Sieden, so bildet sich (nach der Gleichung : $G_3H_4Cl_2\Theta + PCl_5 = G_3H_4Cl_4 + PCl_3\Theta$) *Dichloracetonchlorid*, $G_3H_4Cl_4$ welches nach der Behandlung mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium durch Destillation gereinigt wird. Es ist ein farbloses, nicht unangenehm riechendes Oel von dem Siedepunkt 153° und dem spec. Gew. 1,47 bei 13°. Das isomere Dichlorpropylenchlorür (2) siedet um etwa 50° höher. Neben dem Dichloracetonchlorid bildet sich (aus vorhandenem Trichloraceton) eine kleine Menge *Trichloracetonchlorid*, $G_3H_3Cl_5$, welches bei 194° siedet und aus der höher siedenden Portion durch fractionirte Destillation abgeschieden wird. Mit alkoholischer Kali- oder Ammoniaklösung zersetzt sich das Dichloracetonchlorid genau so wie die isomere Propylenverbindung; neben Chlorkalium bildet sich durch Wasser abscheidbares *Isotrichlorpropylen*, $G_3H_3Cl_3$, als unangenehm aromatisch riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 115° und dem spec. Gew. 1,387 bei 14°. Aus Tri-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 111; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 80; J. pr. Chem. XCVII, 105; Chem. Centr. 1865, 455; Ann. ch. phys. [4] V, 500; Bull. soc. chim. [2] IV, 862; Phil. Mag. [4] XXIX, 586. — (2) Jahresber. f. 1850, 496.

Dichloraceton. chloracetonchlorid entsteht unter denselben Umständen *Tetrachlorpropylen*, $C_3H_2Cl_4$, als bei 165° siedende Flüssigkeit. Natrium wirkt auf Dichloracetonchlorid so heftig ein, dafs es rathsam ist, die Reaction durch Verdünnung mit 4 Vol. der über 100° siedenden (und wiederholt über Natrium rectificirten) Kohlenwasserstoffe des käuflichen Benzols zu mäfsigen. Es entwickelt sich dann bei gelindem Erwärmen reines Allylen, welches von ammoniakalischem Kupferchlorür vollkommen absorbirt wird und mit Brom Allylendibromür, $C_3H_4Br_2$, von dem Siedepunkt 130 bis 131° und dem spec. Gew. 2,00 bei 15° bildet. Bei Abschlufs des Lichtes verbindet sich dieses Bromür mit 2 At. Brom zu dem nicht ohne Zersetzung flüchtigen Tetrabromür, $C_3H_4Br_4$ (1). — Aus Dichloracetonchlorid und Isotrichlorpropylen entsteht durch Einwirkung von trockenem Chlor (mit letzterem schon in der Kälte und in zerstreutem Licht, mit ersterem in der Wärme und im Sonnenlicht) ein fester, sublimirbarer und aus Alkohol in flockig vereinigten Prismen krystallisirender Körper von der Formel $C_3H_3Cl_5$. — Durch eine alkoholische Lösung von Jodkalium wird das Dichloraceton unter Ausscheidung von Chlorkalium und freiem Jod zersetzt. Die Flüssigkeit riecht nach Acroleïn und enthält einen theerartigen, nicht flüchtigen Körper, aus welchem sich in Berührung mit wässerigem Ammoniak Jodoform und Acetamid bildet.

Methylamylaceton. A. Popoff (2) hat gezeigt, dafs Methylamylaceton, $C_7H_{14}O = CH_3, CO, C_5H_{11}$, dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften besitzt, gleichgültig ob es durch Einwirkung von 2 Mol. Zinkmethyl auf 1 Mol. Caproylchlorür oder von 2 Mol. Zinkamyl auf 1 Mol. Acetylchlorür dargestellt wurde. Beide Präparate hatten das spec. Gew. 0,828 bis 0,829, und den (corrig.) Siedepunkt 144° bei

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 492. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 577; Chem. Centr. 1866, 382; Bull. soc. chim. [2] V, 36.

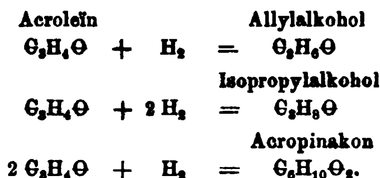
0,760 M. Druck; beide lieferten bei der Behandlung mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure, als wahrscheinlich allein auftretende Oxydationsproducte, Valeriansäure und Essigsäure.

Das durch Einwirkung von Natrium auf Aceton oder von Natriumamalgam auf wässeriges Aceton entstehende *Pinakon* (1) existirt, nach E. Linnemann (2), in einer flüssigen und in einer festen Modification. Das Pinakonhydrat, $\mathrm{C_6H_{14}O_2} + 6\,\mathrm{H_2O}$, spaltet sich bei der Destillation in Wasser und in flüssiges, wasserfreies Pinakon, $\mathrm{C_6H_{14}O_2}$. welches durch sehr verlangsamte fractionirte Destillation rein erhalten wird. Es ist eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit, die bei 0° nicht erstarrt; sie hat das spec. Gew. 0,96 bei 15°, siedet (bei 0,738 M. Druck) bei 176 bis 177°, löst sich in Wasser und setzt sich daraus nach kurzer Zeit als bei 46°,5 schmelzendes Hydrat wieder ab. Trocken aufbewahrt verwandelt es sich mit der Zeit in das isomere feste Pinakon, welches eine weifse krystallinische Masse bildet. Dasselbe schmilzt unter allmäligem Erweichen bei 35 bis 38°, siedet (bei 0,739 M. Druck) bei 171 bis 172° und geht als dicke, bald wieder erstarrende Flüssigkeit über. Es ist leicht in kaltem Weingeist und Aether, wenig in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer, in heifsem leicht löslich und scheidet sich als Hydrat daraus ab. Beide Modificationen des Pinakons gehen beim Behandeln mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure leicht in Aceton über; mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam liefern sie aber keinen Isopropylalkohol. Pinakon.

Acroleïn wird, nach E. Linnemann (3), durch die Acropinakon.

(1) Jahresber. f. 1859, 342, 346; f. 1862, 404. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 374; Zeitschr. Chem. 1865, 384; Phil. Mag. [4] XXIX, 535. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 257; im Ausz Zeitschr. Chem. 1865, 359; vorläufige Anzeige : Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 132; Zeitschr. Chem. 1865, 98; Chem. Centr. 1865, 468.

Acropinakon. Wirkung von Salzsäure und Zink in Allylalkohol, Isopropylalkohol und in einen dritten, *Acropinakon* genannten Körper übergeführt, nach den Gleichungen :



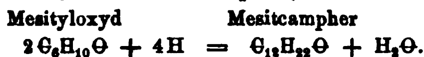
Acroleïn				Allylalkohol
C_3H_4O	+	H_2	=	C_3H_6O
				Isopropylalkohol
C_3H_4O	+	$2\,H_2$	=	C_3H_8O
				Acropinakon
$2\,C_3H_4O$	+	H_2	=	$C_6H_{10}O_2$.

Da das in Wasser unlösliche Acropinakon durch Umhüllung des Zinks die Einwirkung der Säure verhindert, so läfst man zweckmäfsig ein unmittelbar vor der Anwendung bereitetes und abgekühltes Gemenge von Acroleïn mit $^1/_2$ Vol. Aether und dem vierfachen Gewicht Salzsäure von 1,16 spec. Gew. zu dem ebenfalls abgekühlten Zink fliefsen. Nach beendigter Einwirkung entzieht man das Acropinakon durch wiederholtes Schütteln mit Aether und destillirt dann aus der wässerigen Zinklösung die Alkohole ab. Zur Trennung des Allyl- und Isopropylalkohols wird das entwässerte, zwischen 82 und 93° siedende Destillat mit wässeriger Jodwasserstoffsäure destillirt und die gebildeten Jodüre in weingeistiger Lösung so lange mit Quecksilber geschüttelt, als sich noch Krystallschuppen von Quecksilberallyljodid bilden. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Destillation und Vermischen des Destillats mit Wasser Isopropyljodür, C_3H_7J (Siedep. 89 bis 90°), abgeschieden. Das schon von Zinin (1) beschriebene Quecksilberallyljodid, $C_3H_5JHg_2$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist silberglänzende, am Licht gelb werdende Schuppen; es liefert bei der Destillation mit der entsprechenden Menge von Jod und etwas Weingeist reines Jodallyl, C_3H_5J (Siedep. 101

(1) Jahresber. f. 1855, 619.

bis 102°) (1). — Das als Hauptproduct der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Acroleïn auftretende, aber gleichwohl nur in geringer Menge zu gewinnende *Acropinakon*, $C_6H_{10}O_2$, wird durch wiederholte Destillation der vom Aether befreiten Lösung und Auffangen des zwischen 160 und 180° übergehenden Antheils erhalten. Es ist frisch destillirt farblos, wird an der Luft allmälig braun, riecht eigenthümlich campherartig, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und hat das spec. Gew. 0,99 bei 17°. Es steht zum Acroleïn in derselben Beziehung, wie das Pinakon zum Aceton oder wie das Benzpinakon zum Benzophenon.

Mesityloxyd liefert, nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Baeyer (2), bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor ein nach Terpentinöl riechendes, leicht verharzendes Chlorid von der Formel $C_6H_{10}Cl_2$. Durch alkoholische Kalilauge wird dasselbe in das bei 130° siedende Chlorür C_6H_9Cl verwandelt. Natriumamalgam erzeugt mit Mesityloxyd, das mit Alkohol gemengt ist, ein pinakonartiges Product, den *Mesitcampher*, nach der Gleichung : Mesityloxyd.



Mesityloxyd Mesitcampher

$$2C_6H_{10}O + 4H = C_{12}H_{22}O + H_2O.$$

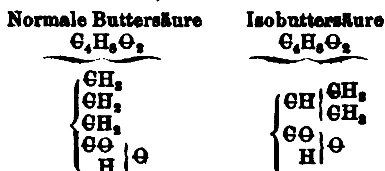
Der Mesitcampher ist ein dickflüssiges farbloses Oel, welches stark nach Campher riecht und sich mit Wasser zu einem flüssigen Hydrat verbindet. Chlorzink erzeugt damit den dem Terpentinöl homologen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. — Reines Phoron siedet, nach Baeyer, bei 196°; es ist hellgelbgrün, an der Luft unveränderlich und krystallisirt in zolllangen, bei etwa 20° schmelzbaren Prismen.

Engler (3) fand den Siedepunkt des aus äthyl- Propionsäure (Propionitril).

(1) Im Widerspruch mit der Angabe von Woieikoff (Jahresber. f. 1868, 495) fand Linnemann, dafs das Jodallyl in Berührung mit fein zertheiltem metallischem Eisen unter Bildung von Eisenjodür und von Allyl (Siedep. 59 bis 63°) zersetzt wird. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 313. — (3) In der S. 310 angeführten Abhandlung.

schwefels. Baryt und Cyankalium bereiteten Propionitrils, nach sorgfältiger Entfernung eines Alkoholgehalts, bei 96°,5 bis 97°,5 (corrig. 98°,1). Das aus Propionamid und wasserfreier Phosphorsäure bereitete Präparat zeigte den Siedepunkt 97°,6 bis 98°,1. — Mit Brom bildet das Propionitril neben Bromammonium eine zerfliefsliche und eine durch Wasser aus der Mutterlauge fällbare ölartige Verbindung, die beide noch näher zu untersuchen sind.

Buttersäure. Von der Ansicht ausgehend, dafs neben der gewöhnlichen, vielleicht das normale Propyl enthaltenden Buttersäure, eine isomere, dem Pseudopropyl entsprechende Säure, die *Isobuttersäure*, von der Formel :



existiren müsse, hat W. Morkownikoff (1) versucht, die letztere, in ähnlicher Weise wie Erlenmeyer (2), aus Pseudopropylcyanür, [ЄH(ЄH$_3$)$_2$], ЄN, darzustellen. Dieses bei etwa 80° siedende Cyanür erhält man durch Erhitzen des Simpson'schen Propyljodürs (3) mit Cyankalium und Alkohol im Wasserbad. Die daraus durch Einwirkung von Kali unter Ammoniakentwickelung entstehende Säure hat die Zusammensetzung der Buttersäure, aber ihr Siedepunkt liegt bei 152° (statt 157°) und die heifs gesättigte Lösung des Kalksalzes erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, während das Kalksalz der normalen Gährungsbuttersäure in kaltem Wasser löslicher

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 107; Bull. soc. chim. [2] V, 58. — (2) Jahresber. f. 1864, 489. — (3) Jahresber. f. 1863, 494; Morkownikoff überzeugte sich, dafs dieses durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodallyl entstehende Jodür als Pseudopropyljodür zu betrachten ist, sofern der daraus dargestellte Alkohol durch Oxydation mit Chromsäure Aceton, aber keine Propionsäure liefert.

ist, als in heifsem; auch krystallisirt das erstere in langen prismatischen Nadeln, das letztere bildet dünne platte Krystalle. Das isobutters. Silber scheidet sich aus einer heifsen Lösung in Schuppen ab, die unter dem Mikroscop als platte, rechtwinkelige Prismen erscheinen; das Silbersalz der normalen Buttersäure bildet dagegen feine kurze Nadeln. Das dem butters. Aethyl ähnliche isobutters. Aethyl siedet bei etwa 112°.

Natrium löst sich, wie Geuther (1) vorläufig mittheilt, nach Versuchen von Greiner in valerians. Aethyl mit nur geringer Wasserstoffentwickelung auf, indem sich nach einiger Zeit, insbesondere wenn das valerians. Aethyl mit dem gleichen Vol. Aether verdünnt war, ein weifses krystallinisches Salz abscheidet. Destillirt man nach beendigter Einwirkung des Natriums den Aether im Wasserbade ab und vermischt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich ein öliges Product ab, während das Natronsalz einer festen krystallisirbaren Säure in Lösung geht. Das ölartige Product liefert bei der Destillation neben unverändertem valerians. Aethyl und wenig einer bei etwa 100° siedenden Verbindung, als Hauptproduct einen Körper, welcher wie das Amyläthervaleral (2) zwischen 240 und 260° übergeht. Die Bildung von Valeryl, wie sie Wanklyn (3) annimmt, findet demnach nicht statt. Valeriansäure. (Valerians. Aethyl.)

Nach Versuchen von J. Clark, welche R. Fittig (4) vorläufig mittheilt, erhält man *Amidovaleriansäure*, $C_5H_{11}NO_2$, durch Erhitzen von Valeriansäure mit 1 Mol. Brom bis zum Verschwinden des letzteren, und Behandlung des durch Kohlensäure von Bromwasserstoff befreiten Products mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich leicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol Amidovaleriansäure.

(1) In der S. 302 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1864, 486. — (3) Ebendaselbst, 462. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 503; Chem. Centr. 1866, 334.

oder Aether lösen und von dem Butalanin (1) nur dadurch unterscheiden, daſs sie nicht beim Erhitzen schmelzen und fast unzersetzt sublimiren. Mit Salzsäure oder Salpetersäure, sowie mit Silberoxyd und Kupferoxyd, bildet die Amidovaleriansäure lösliche und krystallisirbare Verbindungen. — Beim Erhitzen von Bromvaleriansäure mit Silberoxyd und Wasser entsteht *Valerolactinsäure*, $\text{Є}_5\text{H}_{10}\Theta_3$, deren Zinksalz leicht krystallisirt.

Bromangelicasäure. B. Jaffé (2) hat Näheres über die im Jahresber. f. 1864, 339 erwähnte Bromangelicasäure mitgetheilt. Zur Gewinnung der Angelicasäure selbst, nach dem Verfahren von Gerhardt, zerreibt man 25 Th. feingepulvertes Kalihydrat mit 30 Th. Römisch-Kamillenöl bis zur Bildung einer gallertartigen Masse, erwärmt vorsichtig bis zum Eintreten der Reaction und löst das durch Umrühren in ein trockenes Pulver verwandelte Product in Wasser. Nach der Entfernung des oben aufschwimmenden Kohlenwasserstoffs wird die wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Angelicasäure, nach dem Erstarren, durch Abpressen und Waschen mit Aether gereinigt. Man erhält so 50 pC. des angewendeten Oels an unreiner und daraus 30 pC. reiner, bei 45° schmelzender Säure. — Vermischt man unter Wasser befindliche Angelicasäure, unter guter Abkühlung, nach und nach mit 2 Th. Brom, so bildet sich eine zähe, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Masse von Bromangelicasäure, $\text{Є}_5\text{H}_8\text{Br}_2\Theta_2$, die durch Vermischen des Kalisalzes mit starker Kalilauge und Zersetzung des dabei abgeschiedenen reineren Kalisalzes mit Salzsäure gereinigt wird. Sie bildet eine weiſse krystallinische Masse, die bei 76° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und sich nur schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst.

(1) Jahresber. f. 1856, 707. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 291; Zeitschr. Chem. 1865, 695; J. pr. Chem. XCVIII, 113; Bull. soc. chim. [2] V, 452.

Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer, zersetzt kohlens. Salze und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze, mit schweren Metalloxyden amorphe, leicht zersetzbare Niederschläge. Das Kalisalz, $G_5H_7KBr_2\Theta_2$, bildet süfsschmeckende Krystallblättchen, die sich in wässeriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter beim Kochen zersetzen. Das Silber- und Bleisalz sind weifse Niederschläge, die sich unter Bildung von Chlormetall leicht zersetzen. *Bromangelicas. Aethyl*, $G_5H_7(G_2H_5)Br_2\Theta_2$, erhält man durch Destillation einer alkoholischen Lösung des Kalisalzes mit Schwefelsäure als gelbliche, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit, die bei etwa 185° unter theilweiser Zersetzung siedet. Mit Natriumamalgam zerfällt die Bromangelicasäure in Bromnatrium und Angelicasäure, und auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff bilden sich nur durch den Geruch erkennbare Spuren von Valeriansäure. Erwärmt man das Kalisalz mit Wasser, so bildet sich, nach der Gleichung : $G_5H_7KBr_2\Theta_2 = G\Theta_2 + KBr + G_4H_7Br$, unter Kohlensäureentwickelung ein bei etwa 97° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel von der Formel G_4H_7Br. Es riecht stechend, die Augen zu Thränen reizend und liefert (wie auch die Bromangelicasäure selbst) bei der Behandlung mit überschüssigem Kali ein dem Allylen ähnlich riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, welches von Wasser und Brom absorbirt wird und mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag giebt. Jaffé vermuthet, dieses Gas sei *Crotonylen*, G_4H_6. Mit essigs. Silber zersetzt sich das bromhaltige Oel, G_4H_7Br, indem Bromsilber und wahrscheinlich auch essigs. Crotyl entsteht; mit Brom verbindet es sich unter Wärmeentwickelung zu einem dickflüssigen, nicht destillirbaren Oel, $G_4H_7Br_3$. Die Bromverbindung G_4H_7Br verhält sich demnach einerseits wie gebromtes Butylen, andererseits wie das dem Bromallyl homologe Bromcrotyl. Bromangelicasäure.

Capronsäure. Amylwasserstoff verbindet sich, nach Th. Harnitz-Harnitzky (1), mit Chlorkohlenoxyd zu Chlorcapronyl und Salzsäure unter denselben Bedingungen wie Sumpfgas (S. 298). Das in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtete Product liefert bei der Behandlung des zwischen 115 und 140° siedenden Antheils mit Alkohol, capronsAethyl (Siedep. 161 bis 163°), in welchem die Capronsäure auch durch Analyse des Barytsalzes nachgewiesen wurde.

Die durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Cyanamyl entstehende Capronsäure ist nach A. Rossi (2) eine klare, schweifsähnlich riechende Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 195° (bei 0,746 M. Druck). Der durch Destillation des Kalksalzes dieser Säure mit ameisens. Kalk erhaltene und zur weiteren Reinigung aus der krystallinischen Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron abgeschiedene *Capronylaldehyd*, $G_6H_{12}\Theta$, ist eine durchdringend, aber nicht unangenehm aromatisch riechende, nur wenig in Wasser lösliche, aber mit Alkohol, Aether und Eisessig mischbare Flüssigkeit von dem Siedep. 121° (bei 0,743 M. Druck). Dieselbe verbindet sich, wie alle wahren Aldehyde, mit zweifach-schwefligs. Natron, reducirt ammoniakalisches salpeters. Silber und oxydirt sich an der Luft unter Bildung der entsprechenden Säure. Die daraus durch Oxydation mit Silberoxyd erhaltene Capronsäure ist nach dem Siedepunkt, Geruch und anderen Eigenschaften identisch mit der aus Cyanamyl dargestellten. Natriumamalgam verwandelt den in concentrirter Essigsäure gelösten Capronylaldehyd in Caproylalkohol, $G_6H_{14}\Theta$ (Siedep. gegen 150°), welcher dieselben Eigenschaften hat, wie der von Faget entdeckte und der von Pelouze und Cahours (3) dargestellte.

(1) In der S. 298 angeführten Abhandlung. — (2) Aus Il nuovo Cimento XVIII, 39 in Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 176; Zeitschr. Chem. 1865, 171; Chem. Centr. 1865, 360; Bull. soc. chim. [2] IV, 180. — (3) Jahresber. f. 1863, 527.

Pelargonsäure.

Die von Chiozza (1) entdeckte Verbindung von Stickoxyd mit Pelargonsäure erhält man, nach P. Alexeyeff (2), einfach durch Erwärmen von Rautenöl mit dem gleichen Volum Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,2. Nach beendigter Reaction wird das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen und mit Kali behandelt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein reichlicher Niederschlag von Stickoxyd-pelargons. Kali ab, das durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser zu reinigen ist.

Leinölsäure.

G. J. Mulder (3) hat in einer 21 Druckbogen umfassenden Abhandlung über „die Chemie der trocknenden Oele" neben einer Zusammenstellung des hierüber Bekannten auch eine Reihe eigener Beobachtungen veröffentlicht. Verschiedene von Mulder analysirte trocknende Oele ergaben die nachstehende procentische Zusammensetzung :

	Leinöl *)	Mohnöl	Nufsöl	Hanfsamenöl
Kohlenstoff	77,0	76,6	76,1	76,0
Wasserstoff	11,2	11,2	11,3	11,3
Sauerstoff	11,8	12,2	12,6	12,7.

*) Durch Thierkohle entfärbt.

Das Leinöl enthält nach Mulder weder Schleim noch Eiweifs, sofern der mit Bleiessig entstehende Niederschlag, von dem ein Theil in dem Oel gelöst bleibt, aus einer Bleiseife besteht. Aufser Linoleïn, welches (zu etwa 80 pC.) den Hauptbestandtheil der trocknenden Oele bildet, enthält das Leinöl auch Elaïn (d. h. ein bei der trockenen Destillation Sebacylsäure gebendes Fett), Palmitin und Myristin; die Verseifungsproducte bestehen nur aus Glycerin, Leinölsäure, Elaïnsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure (die beiden letzteren zu etwa 10 pC. des Oels); das Mohnöl und namentlich das Nufsöl enthält neben Myristin auch Laurin. 100 Th. der folgenden Oele lieferten durch

(1) Jahresber. f. 1852, 499. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 736. — (3) „De Scheikunde der droogende olieën en hare toepassing" in Scheikund. Verhandl. en Onderzoek, IV. (1. Stuk), 1.

Leinölsäure. Verseifung und Verdampfung der alkoholischen Lösung der abgeschiedenen Säuren als Gesammtgewicht der letzteren bei 100° :

Leinöl		Mohnöl		Nufsöl			Hanfsamenöl	Olivenöl
95,4*)	95,0**)	94,0*)	94,5**)	94,3	90,9	87,7***)	93,1	93,8.

*) Frisch bereitet. — **) Käuflich. — ***) Sehr alt und daher ein Verlust an vorhandenen flüchtigeren Säuren.

Für die Leinölsäure nimmt Mulder, gestützt auf die Analyse verschiedener, in der Zusammensetzung nicht sehr übereinstimmender Salze, namentlich des Blei- und des Kupfersalzes, die schon von Schüler (1) aufgestellte Formel $C_{32}H_{28}O_4$ an. Die reine Leinölsäure ist eine farblose, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit, welche deutlich sauer reagirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. Auf einer Fläche der Luft dargeboten nimmt sie, namentlich bei Gegenwart von Basen, rasch Sauerstoff auf und färbt sich dabei roth. Das Baryt- und Kalksalz lösen sich in siedendem Alkohol, das Kalk-, Zink-, Kupfer- und Bleisalz in Aether, aber keines dieser Salze ist krystallisirbar. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterläfst beim Verdunsten auf einer Glasplatte einen weifsen amorphen Rückstand, der jetzt das Oxydationsproduct der Leinölsäure, die farblose *Oxyleinölsäure*, $C_{32}H_{26}O_{10}$, enthält. Die aus dem oxyleinöls. Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist nach dem Verdampfen des Alkohols eine terpentinartige, kaum gefärbte Masse, welche aber ohne Aenderung der Zusammensetzung bei 100°, sowie durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren blutroth wird. Durch kohlens. Alkalien wird die farblose alkoholische Lösung der Oxyleinölsäure selbst in der Siedehitze nicht verändert, ätzende Alkalien färben sie dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur roth. Setzt man Leinölsäure in dünner Schichte der Luft

(1) Jahresber. f. 1857, 358.

aus, bis keine Aenderung des Gewichtes mehr eintritt, so bleibt eine farblose, harzartige Substanz, welche von Mulder mit der Formel $C_{32}H_{26}O_{10} + 2HO$ als das Hydrat der farblosen Oxyleinölsäure betrachtet wird. Dieses verliert bei 100° 6,7 pC. Wasser und wird dabei blutroth. Bei sehr langer Berührung mit der Luft, rascher beim öfteren Befeuchten mit Aether, verliert die farblose Oxyleinölsäure die klebrige Beschaffenheit und geht in einen neutralen, in Aether unlöslichen Körper, das *Linoxyn*, $C_{32}H_{27}O_{11}$, über. Mit gekochtem Leinöl bildet sich das Linoxyn schon in einigen Tagen. — Bei der trockenen Destillation des Leinöls bilden sich als flüchtige Producte, neben Acroleïn, auch Sebacyl-, Palmitin- und Myristinsäure, während ein vogelleim- oder kautschukähnlicher, in Aether unlöslicher Stoff zurückbleibt, aus dessen Analyse Mulder die Formel des Anhydrids der Leinölsäure $C_{32}H_{27}O_{8}$ berechnet. Das oben als Linoxyn bezeichnete indifferente Oxydationsproduct der Oxyleinölsäure bildet sich auch als Hauptproduct beim Eintrocknen des Lein- oder Mohnöls an der Luft, und aus seinen Eigenschaften erklären sich, nach Mulder, die wichtigsten Verwendungen der trocknenden Oele. Es ist nicht hygroscopisch, amorph, elastisch, schwerer als Wasser und unlöslich darin wie in verdünnten Säuren, in Alkohol und Aether, aber löslich, unter anfänglichem Aufquellen, in einem Gemenge von Alkohol und Chloroform. In erwärmter Kalilauge, langsamer in Ammoniak, löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Salzsäure einen gelbrothen flockigen, in Alkohol und namentlich in Aether löslichen Niederschlag giebt, der alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung der Oxyleinölsäure hat. Mulder knüpft hieran eine Reihe von Versuchen und Betrachtungen über den eigentlichen Vorgang beim Trocknen des Leinöls für sich oder bei Gegenwart anderer diesen Procefs befördernder Substanzen, so wie endlich über die Zubereitung der trocknenden Oele zu Anstrichfarben, Firnissen u. s. w.

Leinölsäure.

Die Grenzen dieses Berichts gestatten nicht darauf näher einzugehen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von O. Süssenguth (1) ist es wahrscheinlich, daſs die Leinölsäure der Formel $G_{16}H_{26}\Theta_2$ entspricht, sofern durch Einwirkung von Brom, neben einem ölartigen Körper, eine in Blättchen krystallisirende Säure von der Formel $G_{16}H_{22}Br_4\Theta_2 + 2 H_2\Theta$ gebildet wird. Aus der Analyse des Zinksalzes der Leinölsäure ergab sich die Formel $G_{16}H_{25}Zn\Theta_2$.

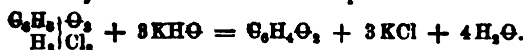
Bromölsäure. Die von Burg (2) untersuchte Bromölsäure entsteht, nach einer vorläufigen Angabe von Overbeck (3), durch einfache Addition des Broms. Sie hat demnach die Formel $G_{18}H_{34}Br_2\Theta_2$. Bei der Behandlung der Bromölsäure mit Silberoxyd und Wasser bilden sich zwei Säuren, eine feste und eine flüssige; das Barytsalz der festen Säure ist in Aether unlöslich, das der flüssigen leichtlöslich. Erhitzt man Bromölsäure 8 bis 10 Stunden lang mit alkoholischer Kalilösung auf 100°, so entsteht, neben Bromkalium, eine feste, in Nadeln krystallisirende, bei 48 bis 49° schmelzende Säure, die *Stearolsäure*, $G_{18}H_{32}\Theta_2$, deren Salze gröſstentheils schön krystallisiren. In Berührung mit Brom geht die Stearolsäure in syrupartige *Bromstearolsäure*, $G_{18}H_{32}Br_2\Theta_2$, über.

Bromerucasäure. Die Erucasäure verbindet sich, nach R. Otto (4), direct mit Brom, ähnlich wie die Angelicasäure und Elaïdinsäure und ohne Bildung von Bromwasserstoff. Das durch Zufügen von Brom zu der mit Wasser übergossenen Säure entstehende Product, die *Bromerucasäure*, $G_{22}H_{42}Br_2\Theta_2$, krystallisirt aus absolutem Alkohol bei guter Abkühlung in kleinen weiſsen warzenförmigen Krystallen, welche zwischen 42 und 43° schmelzen. Das Barytsalz, $G_{22}H_{41}BaBr_2\Theta_2$, und

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 568. — (2) Jahresber. f. 1864, 341. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 509; Chem. Centr. 1866, 398. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 226; Zeitschr. Chem. 1865, 275; J. pr. Chem. XCVI, 446; Chem. Centr. 1865, 1006; J. pharm. [4] II, 489; Bull. soc. chim. [2] V, 453.

das Bleisalz, $C_{22}H_{41}PbBr_2O_2$, sind weifse, pflasterartige, leicht zersetzbare Niederschläge. Durch Wasserstoff im Entstehungszustand (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung) entsteht aus der Bromerucasäure wieder Erucasäure mit dem ursprünglichen Schmelzpunkt von 32 bis 33°.

Benzensäure. Eine als Nebenproduct bei der Darstellung der Phenose (vgl. diese bei Phenylverbindungen) entstehende, der Benzoësäure homologe Säure von der Formel $C_6H_4O_2$ bezeichnet L. Carius (1) als *Benzensäure*. Ihre Bildung aus dem Trichlorhydrin des Benzols entspricht der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix} + 3KHO = C_6H_4O_2 + 3KCl + 4H_2O.$$

Man erhält die Säure in gröfserer Menge, wenn man 1 Mol. Trichlorhydrin in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschufs von warm gesättigtem Barytwasser einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach der Entfernung des Barytüberschusses mittelst Kohlensäure die stark verdampfte Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure bildet, nach dem Sublimiren oder Umkrystallisiren aus Wasser, dünne, perlglänzende Blättchen. Sie riecht schwach nach Gaultheriaöl, schmilzt über 110°, siedet bei 235°, sublimirt schon bei etwa 100° und destillirt mit Wasserdämpfen wie Benzoësäure, der sie überhaupt sehr ähnlich ist. Beim Kochen mit Wasser schmilzt der ungelöste Theil nur schwierig, und die heifse, ruhig erkaltende Lösung trübt sich milchig. Die Benzensäure scheint mit Fröhde's (2) Collinsäure so wie mit der von W. de la Rue und H. Müller (3) aus gereinigtem Steinkohlentheeröl durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen Säure identisch zu sein. Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Ammoniaksalz krystallisirt in breiten Nadeln und Blättchen; die Lösungen ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 336; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 69; Chem. Centr. 1866, 87; Ann. ch. phys. [4] VIII, 197. — (2) Jahresber. f. 1860, 566. — (3) Jahresber. f. 1861, 428.

Benzensäure. halten sich gegen Eisenchlorid und andere Metallsalze wie die löslichen benzoës. Salze. Das Barytsalz, $C_6H_3BaO_2 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, das Bleisalz, $C_6H_3PbO_2$, ist ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und dann in körnigen Krystallen anschiefst. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung wird durch essigs. Blei das basische Salz $C_6H_3PbO_2 + PbHO$ gefällt. — Beim Erhitzen des benzens. Baryts mit Natronkalk auf 100° bildet sich ein bei etwa 60° siedender Kohlenwasserstoff, das *Pentol*, C_5H_4, welches sich nicht in Schwefelsäurehydrat, aber leicht in rauchender Schwefelsäure löst und durch Salpetersäure in eine dünnflüssige, dem Nitrobenzol ähnlich riechende Nitroverbindung verwandelt wird.

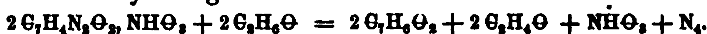
Benzoësäure. P. und E. Depouilly (1) empfehlen zur Darstellung der Benzoësäure in gröfserem Mafsstabe ein Gemenge von gleichen Aeq. neutralem phtals. Kalk und Kalkhydrat einige Stunden lang bei möglichstem Luftabschlufs auf 330 bis 350° zu erhitzen :



$$C_8H_4Ca_2O_4 + CaHO = C_7H_5CaO_2 + CCa_2O_3.$$

Die zu dieser Darstellung erforderliche Phtalsäure wird aus Naphtalin dargestellt (vgl. bei Phtalsäure).

Die aus Anthranilsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehende Diazosalyl-Salpetersäure, $2(C_7H_4N_2O_2) + NHO_3$ (2), zerfällt beim Sieden der alkoholischen Lösung, nach P. Griefs (3), unter Entwickelung von Stickstoff und Aldehyd in gewöhnliche Benzoësäure :

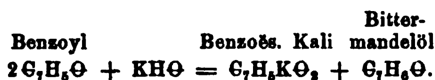


$$2\,C_7H_4N_2O_2, NHO_3 + 2\,C_2H_6O = 2\,C_7H_6O_2 + 2\,C_2H_4O + NHO_2 + N_4.$$

Benzoyl. G. Brigel (4) hat das Radical der Benzoësäure,

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 168, 469; Compt. rend. LX, 456; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 128; J. pr. Chem. XCIV, 381; Chem. Centr. 1865, 686; 1866, 63; Chem. News XI, 242. Vgl. auch Dingl. pol. J. CLXXV, 455. — (2) Jahresber. f. 1861, 413. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 157; Chem. Centr. 1865, 767. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 171; Zeitschr. Chem. 1865, 541; J. pr. Chem. XCVI, 384; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 260; Chem. Centr. 1865, 701; Ann. ch. phys. [4] VI, 474; Bull. soc. chim. [2] V, 278; Phil. Mag. [4] XXX, 357.

dessen Isolirung Lippmann (1) mittelst Chlorbenzoyl und der Natriumverbindung des Bittermandelöls vergeblich versuchte, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorbenzoyl in ätherischer Lösung dargestellt. Man versetzt die Lösung des Chlorbenzoyls in wasserfreiem Aether mit Natriumamalgam und unterstützt schliefslich die Einwirkung durch Erwärmung im Wasserbade. Nach 24 Stunden wird die vom Quecksilber und dem Chlornatrium abfiltrirte Lösung zur Zersetzung eines Restes von Chlorbenzoyl mit Wasser geschüttelt und nach dem Abdestilliren des meisten Aethers in einem verschlossenen Gefäfse sich selbst überlassen. Das *Benzoyl*, $2\,C_7H_5O$, scheidet sich nach und nach in kleinen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen sind. Es bildet kleine, farblose, glasglänzende Prismen, welche bei 146° schmelzen, ohne Zersetzung sublimiren und sich nur schwer in Alkohol und Aether lösen. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure scheidet sich das Benzoyl, wie es scheint unverändert, beim Vermischen mit Wasser in feinen langen Nadeln ab. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt es sich unter Bildung von Benzoësäure und eines durch Wasser ausfällbaren ölartigen Körpers, der wahrscheinlich secundär gebildeter Benzylalkohol ist, sofern bei der primären Zersetzung Bittermandelöl neben Benzoësäure entsteht : Benzoyl.


Benzoyl — Benzoës. Kali — Bittermandelöl

$$2\,C_7H_5O + KHO = C_7H_5KO_2 + C_7H_6O.$$

Durch dieses Verhalten, sowie durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeit, unterscheidet sich das Benzoyl von dem isomeren Benzil Laurent's.

F. Beilstein und F. Schlun (2) haben durch eine vergleichende Untersuchung der auf verschiedene Weise Chlor-, Brom- und Jod-Benzoësäure.

(1) Jahresber. f. 1864, 355. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 239; Zeitschr. Chem. 1865, 141; Chem. Centr. 1865, 492; J. pr. Chem. XCVI, 443; Bull. soc. chim. [2] IV, 129; J. pharm. [4] II, 420.

Chlor-, Brom- und Jod-Benzoësäure.

dargestellten Chlorbenzoësäure, sowie der damit isomeren Chlorsalyl- und Chlordracylsäure sich überzeugt, daſs die eigentliche Chlorbenzoësäure mit den unten angegebenen Eigenschaften stets aus Benzoësäure oder einem Derivat der Benzoësäure (wie Nitrobenzoësäure oder Benzoëschwefelsäure), oder auch aus einem Körper erhalten wird, der (wie Hippursäure oder Zimmtsäure) Benzoësäure zu liefern im Stande ist. Chlorsalyl- und Chlordracylsäure entstehen dagegen, wenn von anderen parallelen Reihen (Salicylsäure oder Nitrodracylsäure) ausgegangen wird. Die *Chlorbenzoësäure*, $G_7H_5ClO_2$, hat den Schmelzpunkt 152,5 bis 153°; sie schmilzt nicht unter Wasser und das Kalksalz $G_7H_4ClCaO_2 + 1^1/_2 H_2O$, löst sich bei 12° in 82,7 Th. Wasser. Die *Chlorsalylsäure*, $G_7H_5ClO_2$, hat den Schmelzpunkt bei 137°; sie schmilzt unter Wasser und das Kalksalz, $G_7H_4ClCaO_2 + H_2O$, ist sehr leicht löslich. Die *Chlordracylsäure*, $G_7H_5ClO_2$, sublimirt in Schuppen und nicht, wie die beiden vorigen, in Nadeln; sie schmilzt bei 236 bis 237° und das Kalksalz hat denselben Wassergehalt, wie der chlorbenzoës. Kalk.

D. Cunze und H. Hübner (1) haben Beobachtungen über die Vertretbarkeit von Chlor, Jod und Wasserstoff in der Chlor- und Jodbenzoësäure mitgetheilt. Als Ausgangspunkt für die Versuche diente Diazobenzoëamidobenzoësäure, $G_{14}H_{10}N_3O_4$, welche nach Grieſs (2) bei der Einwirkung von Chlor- oder Jodwasserstoff leicht in Chlor- oder Jodbenzoësäure übergeht. Erhitzt man die genannte Diazosäure mit nahezu wasserfreier Blausäure auf 100 bis 120°, so entsteht keine Cyanbenzoësäure, sondern eine braune Lösung, welche neben harzartigen Körpern Amidobenzoësäure enthält. Mit Fluorwasserstoff bildet sich unter Entwickelung von Stickstoff Fluorammonium und wahr-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 106; Arch. Pharm. [2] CXXI, 22, 217; Zeitschr. Chem. 1865, 493; Chem. Centr. 1865, 561. — (2) Jahresber. f. 1861, 411.

scheinlich fluorwasserstoffs. Amidobenzoësäure; mit Brom (bei Gegenwart von Aether) Monobrombenzoësäure; mit 2 Aeq. Jod (oder mit einer ätherischen Lösung von Jodcyan oder mit Jodäthyl) entsteht nur Jodbenzoësäure, welche, wie aus einer näheren Untersuchung der Salze hervorgeht, mit der aus der Diazosäure durch Jodwasserstoff gebildeten Jodbenzoësäure, $C_7H_5JO_2$ (Schmelzp. 187°), identisch ist. Die untersuchten Salze sind : Chlor-, Brom- und Jod-Benzoësäure.

Barytsalz,	$C_7H_4JBaO_2 + 2H_2O$,	in Alkohol lösliche Nadeln
Kalksalz,	$C_7H_4JCaO_2$,	harte Warzen
„	$C_7H_4JCaO_2 + H_2O$,	glänzende Schuppen
Magnesiasalz,	$C_7H_4JMgO_2 + 2H_2O$,	leichtlösliche Warzen
Natronsalz,	$C_7H_4JNaO_2 + H_2O$,	vierseitige Tafeln.

Jodbenzoës. Aethyl, $C_7H_4J(C_2H_5)O_2$, ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die beim Stehen mit Ammoniak kein Jodbenzamid abscheidet. Mit Natriumalkoholat auf 180° erhitzt, entsteht aus der Jodbenzoësäure (während Chlorbenzoësäure unzersetzt bleibt) in nicht völlig erklärter Weise wieder Benzoësäure. Essigs. Natron, Jodäthyl oder Cyansilber wirken auf Jodbenzoësäure nicht ein; Ammoniak erzeugt Amidobenzoësäure, concentrirte Salpetersäure rhombische Krystalle von *Nitrojodbenzoësäure*, $C_7H_4J(NO_2)O_2$ (Schmelzp. 220°), deren Barytsalz, $C_7H_3J(NO_2)BaO_2 + 2^1/_2H_2O$, in Warzen krystallisirt. Mit Schwefelammonium bilden sich aus der Nitrojodbenzoësäure gelbe Warzen von *Amidojodbenzoësäure*, $C_7H_4J(NH_2)O_2$. — Cyankalium und chlorbenzoës. Aethyl wirken, auch bei Gegenwart von Alkohol, nicht merklich auf einander ein. Nitrochlorbenzoësäure verwandelt sich bei der Behandlung mit Schwefelammonium in *Chloramidobenzoësäure*, $C_7H_6ClNO_2$, welche hellgelbe, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Warzen bildet. Sie ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig und sublimirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, welche bei 145 bis 148° unter Bräunung schmelzen. Sie ist eine stärkere Säure als die Amidobenzoësäure und giebt mit den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallsalzen, sowie mit Eisen-

Chlor-, Brom- und Jod-Benzoësäure

oxydulsalzen braune, mit Uransalzen weifse Niederschläge. Von den Salzen der Chloramidobenzoësäure krystallisiren das Kali-, Natron-, Magnesia-, sowie das schwer lösliche Barytsalz in Warzen; näher untersucht wurden :

Das Kalisalz,	$\Theta_7H_3Cl(NH_2)K\Theta_2 + 2H_2\Theta$	
„ Barytsalz,	$4[\Theta_7H_3Cl(NH_2)Ba\Theta_2] + 2^1/_2H_2\Theta$	
„ Kalksalz,	$2[\Theta_7H_3Cl(NH_2)Ca\Theta_2] + 1^1/_2H_2\Theta$,	durch Alkohol fällbar
„ Bleisalz,	$\Theta_7H_3Cl(NH_2)Pb\Theta_2$,	krystallinischer Niederschlag
„ Silbersalz,	$\Theta_7H_3Cl(NH_2)Ag\Theta_2$,	weifser Niederschlag
„ Kupfersalz,	$\Theta_7H_3Cl(NH_2)Cu\Theta_2$,	grüner „

Beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Nitrochlorbenzoësäure entsteht ein durch Wasser fällbares, nach Erdbeeren riechendes und langsam krystallisirendes Oel von der Formel $\Theta_9H_8ClN\Theta_4 = \Theta_7H_3Cl(N\Theta_2)(\Theta_2H_5)\Theta_2$. Dasselbe siedet unter theilweiser Zersetzung bei 282° und verwandelt sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium in ein nur langsam erstarrendes Oel, welches in alkoholischer Lösung durch salpetrige Säure unter Abscheidung eines blafsgelben, krystallinischen Niederschlags zersetzt wird. — *Sulfoamidochlorbenzoës. Baryt*, $\Theta_7H_2Cl(NH_2)Ba_2S\Theta_5$, krystallisirt in Warzen und entsteht beim Erhitzen von Chloramidobenzoësäure mit concentrirter Schwefelsäure und Kochen der verdünnten Lösung mit kohlens. Baryt. — *Diazochlorbenzoë-Amidochlorbenzoësäure*, $\Theta_{14}H_9N_3Cl_2\Theta_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_7H_3ClN_2\Theta_2 \\ \Theta_7H_4Cl(NH_2)\Theta_2\end{matrix}\right\}$, fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine concentrirte alkoholische Lösung von Amidochlorbenzoësäure als rothgelbes, fein krystallinisches Pulver nieder.

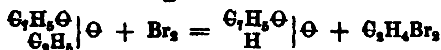
A. Reinecke (1) theilt vorläufig mit, dafs beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und etwas Wasser auf 100° Brombenzoësäure und bei gröfseren Mengen von Brom und höherer Temperatur auch Dibrombenzoësäure u. s. w. gebildet werde. — Die auf diesem Wege gewon-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 116.

nene Brombenzoësäure schmilzt nach Hübner und Ohly(1) bei 152 bis 153° und geht bei der Behandlung mit starker Salpetersäure in zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren über, von denen die eine in Wasser schwer löslich ist, bei 248° schmilzt, aus Aether in farblosen Tafeln krystallisirt und ein wasserhaltiges, schuppiges Barytsalz bildet; die andere ist in Wasser leichter löslich, schmilzt bei 140° und krystallisirt aus Aether in grofsen Platten, aus Wasser in Tafeln und aus Salpetersäure in langen Nadeln; das nadelförmige Barytsalz ist wasserfrei.

E. J. Mills (2) hat eine Reihe von Beobachtungen über das Verhalten der aus Benzoëharz und aus Nitrodracylsäure dargestellten Benzoësäure gegen Salpetersäure beschrieben, aus welchen Er die (indessen durch die Untersuchung von Reichenbach und Beilstein (3) widerlegte) Existenz von zwei verschiedenen Benzoësäuren folgert. Nitrobenzoësäure.

Al. Naumann (4) hat gezeigt, dafs das benzoës. Aethyl beim Erhitzen mit Brom, schliefslich auf 270°, entsprechend der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{Br_2} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_5O}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C_2H_4Br_2}$$

in Benzoësäure und in Bromäthylen zerfällt, während nach Crafts (5) das essigs. Aethyl unter denselben Umständen Monobromessigsäure und Bromäthyl liefert. Nitrobenzoës. Aethyl zersetzt sich bei 170 bis 200° mit Brom ebenfalls in Nitrobenzoësäure und Bromäthylen, welchen bisweilen eine gelbweifse, stickstoffhaltige, in Aether, kaltem Alkohol und Wasser unlösliche Säure beigemengt ist. Die so erhaltene reine Nitrobenzoësäure schmilzt bei 141 bis 142°,

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 547; Chem. Centr. 1866, 318. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 319; Chem. Centr. 1866, 232; J. pr. Chem. XCIV, 467; J. pharm. [4] III, 79. — (3) Jahresber. f. 1864, 342; vgl. auch Zeitschr. Chem. 1866, 97. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 199; Zeitschr. Chem. 1865, 238; J. pr. Chem. XCVI, 415; Chem. Centr. 1865, 820; Bull. soc. chim. [2] IV, 132. — (5) Jahresber. f. 1863, 323.

wie auch die aus nitrobenzoës. Aethyl direct durch Kali abgeschiedene.

Nitrodracylsäure. E. A. O. Bilfinger (1) untersuchte einige Salze der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol entstehenden Nitrodracylsäure (Paranitrobenzoësäure) (2). Das Natronsalz hat denselben Wassergehalt (22,2 pC.) wie das nitrobenzoës. Natron, $C_7H_4(NO_2)NaO_2 + 3H_2O$; die Krystalle beider Salze sind triklinometrische geschobene Säulen, deren Enden von schiefen Flächen begrenzt sind, aber die des nitrodracyls. Natrons sind parallel einer der Endflächen spaltbar, während das nitrobenzoës. Salz diese Spaltbarkeit nicht zeigt. Nitrodracyls. Kalk, $C_7H_4(NO_2)CaO_2 + 4H_2O$, bildet grosse, an der Luft verwitternde tafelförmige Krystalle, während der nitrobenzoës. Kalk nur 1 Mol. Wasser enthält und in feinen Nadeln krystallisirt.

Amidodracylsäure und Amidobenzoësäure. Eine angesäuerte Lösung der Amidodracylsäure giebt, nach P. Geitner und F. Beilstein (3), mit Bromwasser einen flockigen Niederschlag, der — nach der Entfernung von beigemengtem Tribromanilin durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure — aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Dieser Körper ist *Dibromamidodracylsäure*, $C_7H_3Br_2(NH_2)O_2$, die sich nur noch mit Basen verbindet. Das Natronsalz, $C_7H_4NaBr_2NO_2 + 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; das Ammoniaksalz in büschelförmig vereinigten Nadeln; das Barytsalz, $C_7H_4BaBr_2NO_2 + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich; das Kalksalz, $C_7H_4CaBr_2NO_2 + 3H_2O$, und das Magnesiasalz sind in Wasser leicht löslich; das Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind flockige unlösliche Niederschläge. Durch Natriumamalgam wird die Dibromamidodracylsäure sehr leicht wieder in Amidodracylsäure verwandelt; mit salpetriger Säure entsteht in heisser alkoho-

(1) In der S. 335 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1863, 339, 341. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 505; Chem. Centr. 1866, 399.

lischer Lösung *Dibromdracylsäure*, $G_7H_4Br_2O_2$, welche durch Sublimiren in weifsen Nadeln erhalten wird. — Durch Behandlung von Amidobenzoësäure mit Bromwasser entsteht *Tribromamidobenzoësäure*, $G_7H_2Br_3(NH_2)O_2$, die aus siedendem Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt. Das Natronsalz, $G_7H_3NaBr_3NO_2 + 8H_2O$, bildet farblose Tafeln, das Barytsalz, $G_7H_3BaBr_3NO_2 + 3H_2O$, silberglänzende Blättchen. Die Mutterlauge der Tribromamidobenzoësäure enthält ein rothes Oxydationsproduct, welches sich, neben Bromanil, $G_6Br_4O_2$, auch beim Erhitzen der Säure mit Brom und Wasser erzeugt. Aus der erhitzten Lösung der Tribromamidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure scheiden sich nach dem Verdünnen mit Wasser weifse Nadeln von *salpeters. Tribromdiazobenzoësäure*, $G_7HBr_3N_2O_2, NHO_3$, ab. Dieselbe ist sehr leicht in Wasser löslich, zersetzt kohlens. Salze sowie Ammoniak unter Aufbrausen, färbt sich am Licht roth und giebt an Natriumamalgam alles Brom ab. — Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Amidobenzoësäure entsteht die von Griefs beschriebene Trinitrooxybenzoësäure, $G_7H_3(NO_2)_3O_3$; aus Amidodracylsäure bildet sich in gleicher Weise nur Pikrinsäure.

Amidodracylsäure und Amidobenzoësäure.

Dinitrobenzoësäure wird, nach H. Gerdemann (1), durch Zinn und Salzsäure unter Bildung eines krystallisirbaren Zinnchlorürdoppelsalzes reducirt, aus welchem, nach der Abscheidung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, Krystalle von salzs. Diamidobenzoësäure erhalten werden.

Diamidobenzoësäure.

E. A. O. Bilfinger (2) hat aus Nitrodracylsäure die der Azo- und Hydrazobenzoësäure (3) analogen Säuren dargestellt und untersucht. Eine concentrirte wässerige

Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 51; Chem. Centr. 1865, 717. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 152; J. pr. Chem. XCVII, 102; Ann. ch. phys. [4] VI, 477; Bull. soc. chim. [2] V, 282. — (3) Jahresber. f. 1863, 344 ff.

Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure.

Lösung von nitrodracyls. Natron wird durch Natriumamalgam zu einer goldgelben Flüssigkeit reducirt, aus welcher durch heifse verdünnte Salzsäure die *Azodracylsäure*, $\Theta_7H_5N\Theta_2$, als voluminöser fleischfarbener Niederschlag abgeschieden wird. Sie schmilzt oberhalb 130°, löst sich nur wenig in Wasser, Weingeist oder Aether, aber leicht in Ammoniak oder in ätzenden und kohlens. Alkalien und wird aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt. Sie ist wahrscheinlich identisch mit der von Zinin (1) aus Desoxybenzoïn erhaltenen Azobenzoësäure. Von Salzen der Azodracylsäure wurden untersucht :

Azodracyls.	Natron	$\Theta_7H_4Na\Theta_2$
„	Ammoniak	$\Theta_7H_4(NH_4)\Theta_2 + {}^1/_2H_2\Theta$
„	Baryt	$\Theta_7H_4Ba\Theta_2$
„	Silberoxyd	$\Theta_7H_4Ag\Theta_2$.

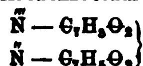
Das röthlichgelbe, leicht in Wasser und Weingeist lösliche Natronsalz krystallisirt nur schwierig in Nadeln oder warzenförmigen Massen; das Ammoniaksalz ist schwerer löslich in Wasser als das azobenzoës. Salz und krystallisirt in orangegelben Nadeln; das Barytsalz ist ein nur wenig in Wasser lösliches fleischrothes Pulver; das Silbersalz ein schmutzig fleischfarbener Niederschlag. — Die der Hydrazobenzoësäure isomere *Hydrazodracylsäure*, $C_7H_6N\Theta_2$, erhält man, analog wie die erstere, durch Vermischen einer siedenden Lösung von azodracyls. Natron in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol und Uebersättigen des farblosen Filtrats mit Salzsäure. Sie ist ein hellfleischfarbenes, kaum in Wasser und nur im feuchten Zustand in heifsem Weingeist leicht lösliches Pulver; aus dieser Lösung kann sie in farblosen Krystallen erhalten werden. In Ammoniak und Alkalien löst sie sich leicht zu gelblichen, an der Luft unter Bildung von Azodracylsäure rasch dunkler gelb werdenden Flüssigkei-

(1) Jahresber. f. 1864, 355.

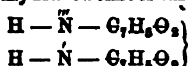
ten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen weifslichen, an der Luft sich röthenden Niederschlag; mit salpeters. Silber entsteht ein nur wenig gefärbter, aber unter Abscheidung von metallischem Silber rasch sich schwärzender Niederschlag; bei überschüssigem Ammoniak setzt das Filtrat gelbe Nadeln von azodracyls. Silber ab. Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure.

A. Wurtz (1) sucht die Bildung und Constitution der Azobenzoësäure, Hydrazobenzoësäure und ihrer Verwandten vom Gesichtspunkt der Werthigkeit der Elemente durch die nachstehenden, von Ihm näher erläuterten Formeln zu erklären:

Azobenzoësäure | Hydrazobenzoësäure

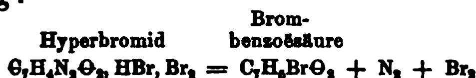


$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{N} - C_7H_5O_2 \\ \overset{'''}{N} - C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}$$



$$\left.\begin{matrix}H - \overset{'''}{N} - C_7H_5O_2 \\ H - \overset{'}{N} - C_7H_5O_2\end{matrix}\right\}$$

In einer wässerigen Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure bildet sich, nach P. Griefs (2), beim Vermischen mit einer Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure ein ölartiger, bald zu gelben Prismen erstarrender Niederschlag von der Formel $C_7H_4N_2O_2$, HBr, Br_2. Durch siedenden Alkohol zerfällt diese Verbindung nach der Gleichung: Hyperbromide der Diazosäuren.



Hyperbromid — Brombenzoësäure

$$C_7H_4N_2O_2, HBr, Br_2 = C_7H_5BrO_2 + N_2 + Br_2$$

in Brombenzoësäure, welche mit derjenigen identisch ist, die durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure oder von Bromwasserstoff auf Diazoamidobenzoësäure entsteht. Beim Erhitzen für sich tritt die nämliche Umsetzung, aber unter lebhafter Verpuffung ein. Isomere Hyperbromide mit ähnlichen Eigenschaften bilden sich, wenn man die erwähnte Bromlösung auf Salpetersäure-Diazodracylsäure oder Salpetersäure-Diazosalylsäure einwirken läfst. Sie liefern beim Kochen mit Alkohol ebenfalls Säuren von der Zu-

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 475. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 121; Zeitschr. Chem. 1865, 527; J. pr. Chem. XCVI, 379; Ann. ch. phys. [4] VI, 486; Bull. soc. chim. [2] V, 128.

sammensetzung der Brombenzoësäure, die jedoch mit dieser wie unter sich nur isomer sind.

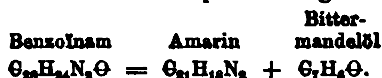
Benzonitril-bromür. Erhitzt man, nach C. Engler (1), 3 Th. Benzonitril mit 2 Th. Brom zwei Tage lang auf 140 bis 150°, so erstarrt die Mischung und gleichzeitig bildet sich im oberen Theil der Röhre ein gelbliches, wie das Acetonitrilbromür unter Freiwerden von Bromwasserstoff zerfliefsliches Sublimat, dessen Bromgehalt annähernd der Formel C_7H_5, N, Br_2 entspricht. Der an der Luft zerflossene Körper liefert, über Schwefelsäure stehend, wieder Krystallnadeln, deren Verhalten von dem der ursprünglichen Verbindung verschieden ist. Die erstarrte rothgelbe Mischung des Benzonitrils mit Brom geht, nach der Entfernung einer zähflüssigen Substanz durch kalten Aether, in eine krystallinische Verbindung über, deren Analyse zur Zusammensetzung des *Benzonitrilmonobromürs*, C_7H_5, N, Br, führt. Sie ist löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in nadelförmigen Krystallen. Beim Erhitzen dieses Bromürs (oder auch des aus der alkoholischen Lösung des rohen Products durch Wasser gefällten Niederschlags) mit Kalk bildet sich, neben Ammoniak, Kohlensäure und Benzonitril, ein weifses Sublimat von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Cloëz'schen Kyaphenins, C_7H_5, N (2). Der nämliche Körper bildet sich auch beim Erhitzen des Benzonitrilmonobromürs auf 150 bis 160°, und es erklärt sich hieraus die Thatsache, dafs unter den Producten der Einwirkung des Broms auf Benzonitril sich stets Kyaphenin findet, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war.

Benzoïn. J. Erdmann (3) hat einige Versuche mit den durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzoïn entstehenden Körpern beschrieben. Das am sichersten durch Behand-

(1) In der S. 310 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1860, 357. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 181; Zeitschr. Chem. 1865, 575; J. pr. Chem. XCVI, 445; Chem. Centr. 1865, 705.

Benzoïn.

lung von Bittermandelöl mit Barytwasser zu erhaltende Benzoïn zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° in Laurent's Benzoïnam, $C_{28}H_{24}N_2O$, in Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$, und in einen harzartigen Körper, welche von etwas Benzoïnimid, $C_{14}H_{11}N$, so wie von einer körnigen Substanz begleitet sind. Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende, in Alkohol, Wasser und Aether unlösliche Benzoïnam zerfällt beim Erhitzen auf 120° in Bittermandelöl und Amarin, welches letztere bei 170° nach und nach in Lophin übergeht.



Benzoïnam		Amarin		Bittermandelöl
$C_{28}H_{24}N_2O$	=	$C_{21}H_{18}N_2$	+	C_7H_6O.

Erdmann bezeichnet in Folge dieser Zersetzung das Benzoïnam mit der Formel $C_{21}H_{18}$, C_7H_5O, H, N_2 als *Benzaldehydamarin* und erklärt seine Bildung aus Benzoïn durch die Gleichung:



$$\underset{\text{Benzoïn}}{2\,C_{14}H_{12}O_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Benzoïnam}}{C_{28}H_{24}N_2O} + 3\,H_2O.$$

Aus der Mutterlauge des Benzoïnams setzt sich eine gelbe Krystallmasse ab, welche bei wiederholter Behandlung mit Alkohol ein gelbweißes, aus Benzoïnimid, $C_{14}H_{11}N = (C_7H_5)_2H$, N, bestehendes Pulver zurückließ, das mit dem von Robson (1) untersuchten Dibenzoylimid, $C_{14}H_{11}NO$, verwandt zu sein scheint.

Hydrobenzamid.

Hydrobenzamid wird, nach A. Reinecke und F. Beilstein (2), beim Erwärmen mit Blausäure und Salzsäure zum größeren Theil unter Abscheidung von Bittermandelöl zersetzt. Uebergießt man aber das Hydrobenzamid mit viel Alkohol und setzt dann Blausäure und Salzsäure oder auch nur die erstere zu und erwärmt, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit weiße körnige Krystalle von *Hydrocyanbenzid*, $C_{23}H_{17}N_3$, entsprechend der Gleichung:

(1) Jahresber. f. 1851, 523. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 169; Zeitschr. Chem. 1865, 464; J. pr. Chem. XCVIII, 180; Chem. Centr. 1865, 1158.



Hydrobenzamid Hydrocyanbenzid

$$C_{21}H_{18}N_2 + 2\,CNH + HCl = C_{22}H_{17}N_3 + NH_4Cl.$$

Das Hydrocyanbenzid stimmt in seinen Eigenschaften wie auch in der Zusammensetzung mit dem Benzoylazotid Laurent's überein. Es schmilzt beim Erhitzen, erstarrt amorph, löst sich nur wenig in siedendem Weingeist und wird von Salzsäure nur in alkoholischer Lösung unter Freiwerden von Blausäure zersetzt. Erhitzt man es mit Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so löst es sich und schiefst daraus in kleinen glänzenden Krystallen an. — *Anishydramid* bildet nur langsam mit alkoholischer Blausäure einen wie es scheint dem Hydrocyanbenzid analogen Körper. Noch schwieriger gelingt diese Umwandlung des Furfuramids.

Toluylsäure.

Nach von F. Beilstein (1) mitgetheilten Versuchen Y. de Schepper's wird das Xylol (welches beim Kochen mit Chromsäure in Terephtalsäure übergeht) durch Behandlung mit Salpetersäure entsprechend der Gleichung: $C_8H_{10} + O_2 = C_8H_8O_2 + H_2O$ nur zu Toluylsäure oxydirt. Wendet man eine mit 5 bis 6 Vol. Wasser verdünnte Säure an, so erzeugt sich neben Toluylsäure nur wenig Nitrotoluylsäure, von der sich die erstere durch Destillation und Behandlung mit Schwefelammonium leicht befreien läfst. Die Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$, ist demnach nur ein weiteres Oxydationsproduct, und in der That geht die Toluylsäure beim Sieden mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure in Terephtalsäure über. Die aus Xylol bereitete rohe Terephtalsäure enthält stets eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure von den Eigenschaften der Benzoësäure oder Toluylsäure.

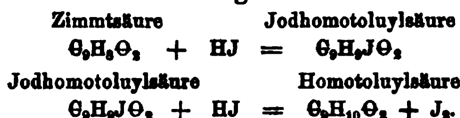
Die Mandelsäure, $C_8H_8O_3$, verwandelt sich, nach A. Crum Brown (2), beim Erhitzen mit concentrirter

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 212; Bull. soc. chim. [2] V, 286; ausführlicher Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 301. — (2) Aus den Proc. of the R. Soc. of Edinb. V, 409 in Zeitschr. Chem. 1865, 442.

Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor in α Toluylsäure, $C_8H_8O_2$, welche alle Eigenschaften der aus Vulpinsäure (1) gewonnenen Säure hat.

Homotoluylsäure.

Die von Erlenmeyer und Schmitt (2) als Homotoluylsäure oder Cumoylsäure bezeichnete Säure $C_9H_{10}O_2$ bildet sich, nach A. Popoff (3), auch beim Erhitzen von Zimmtsäure mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbad, nach den Gleichungen :



$$\underset{\text{Zimmtsäure}}{C_9H_8O_2} + HJ = \underset{\text{Jodhomotoluylsäure}}{C_9H_9JO_2}$$

$$\underset{\text{Jodhomotoluylsäure}}{C_9H_9JO_2} + HJ = \underset{\text{Homotoluylsäure}}{C_9H_{10}O_2} + J_2.$$

Nach der Entfernung des Jods durch zweifach-schwefligs. Natron bleibt die Säure als ein dickes, langsam erstarrendes Oel. Sie löst sich unter Schmelzung allmälig in siedendem Wasser und setzt sich beim langsamen Abkühlen in farblosen Nadeln daraus ab. Das Sibersalz ergab die Formel $C_9H_9AgO_2$.

Zimmtsäure. (Amidozimmtsäure.)

Nach Versuchen von Fr. Kühner, welche F. Beilstein (4) mittheilt, wird Nitrozimmtsäure durch Zinn und Salzsäure leicht zu Amidozimmtsäure, $C_9H_7(NH_2)O_2$, reducirt. Die aus dem gebildeten Doppelsalz der salzs. Amidozimmtsäure mit Zinnchlorür abgeschiedene Säure wird namentlich durch Alkalien sehr leicht unter Bildung eines gelben Harzes zersetzt, welches durch Sublimation in das von Chiozza (5) durch Behandlung der Nitrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium erhaltene Carbostyril, C_9H_7NO, übergeht. Dieses letztere ist sehr beständig; es ist ohne Zersetzung sublimirbar und wird durch verdünnte Schwefelsäure selbst bei 200^0 nicht zersetzt.

(1) Jahresber. f. 1859, 298. — (2) Jahresber. f. 1862, 268; f. 1863, 325. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 111; Bull. soc. chim. [2] IV, 375. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 1; Chem. Centr. 1865, 489; Bull. soc. chim. [2] V, 68. — (5) Jahresber. f. 1852, 494.

Paracumarsäure.

Aus der Aloë läfst sich, nach H. Hlasiwetz (1), eine neue, der Cumarsäure isomere und defshalb als *Paracumarsäure* bezeichnete Säure gewinnen, welche wie es scheint in der Aloë nicht fertig gebildet vorhanden ist, die aber beim Schmelzen mit Kalihydrat in Paraoxybenzoësäure übergeht und somit die Substanz ist, aus welcher die letztere entsteht. (Vgl. bei Harzen.) Erhält man eine Lösung von Aloë in 2 Th. heifsen Wassers, die auf je ein Pfund Aloë mit 5 Loth (vorher verdünnter) Schwefelsäure versetzt ist, eine Stunde lang im Sieden und schüttelt dann die von ausgeschiedenem Harz getrennte und geklärte Flüssigkeit zweimal mit erneutem Aether, so bleibt beim Abdestilliren des letzteren die neue Säure, die von einem gelben Harz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol, zuletzt aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu befreien ist. Entfernt man vor dem Zusatz der Schwefelsäure aus der siedenden Lösung der Aloë das meiste Harz durch Fällung mit Bleizucker, so erhält man eine etwas reichlichere Menge (aus 5 Pfd. Aloë etwa 24 Grm. der unreinen Säure). Nicht mit Schwefelsäure behandelte Aloë giebt an Aether nur wenig eines gelben Harzes ab. Die Paracumarsäure, $\mathrm{C_9H_8O_3}$, ist nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, am leichtesten in warmem Alkohol oder Aether löslich; sie krystallisirt in meist sichelförmig gekrümmten oder garbenartig verwachsenen Nadeln; sie ist fast geschmacklos, reagirt stark sauer, schmilzt bei 179 bis 180°, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid dunkelgoldbraun und reducirt weder salpeters. Silber noch alkalische Kupferoxydlösung. Das Ammoniaksalz, $\mathrm{C_9H_7(NH_4)O_3 + H_2O}$, krystallirt in breiten monoklinometrischen Tafeln;

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 79; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 31; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 109; Zeitschr. Chem. 1865, 611; J. pr. Chem. XCVII, 150; Chem. Centr. 1865, 1025; Ann. ch. phys. [4] VI, 480; Bull. soc. chim. [2] V, 283.

Paracumarsäure.

das Cadmiumsalz, $Є_9H_7CdΘ_3 + 1^1/_2 H_2Θ$, in sternförmig gruppirten Nadeln; das Kupfersalz, $Є_9H_7CuΘ_3 + 3 H_2Θ$, in schwerlöslichen grünlichblauen Nadeln; das Silbersalz, $Є_9H_7AgΘ_3$, ist ein voluminöser weifser Niederschlag. Durch Behandlung mit Salpetersäure geht die Paracumarsäure in Pikrinsäure und durch Schmelzen mit Kalihydrat in Paraoxybenzoësäure über; sie steht demnach zur letzteren in demselben Verhältnifs, wie die Cumarsäure zur Salicylsäure. Auch Rochleder hat, wie Hlasiwetz noch angiebt, schon früher durch Kochen der Aloë mit Aetznatron und Ausziehen der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit mit Aether eine Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der Paracumarsäure, aber einen der Formel $Є_9H_8Θ_3 + H_2Θ$ entsprechenden Wassergehalt zeigte.

Melilotsäure.

C. Zwenger (1) theilt vorläufig mit, dafs die Melilotsäure (Hydrocumarsäure) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung des Cumarins gebildet wird. — Nach Th. Swarts (2) spaltet sich dagegen das Cumarin bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser unter Bildung von Salicylsäure. Helicin geht unter denselben Bedingungen in Helicoïdin über (3).

Glycolsäure. (Benzoylglycolsäure.)

A. Reinecke (4) fand, dafs durch Einwirkung von Bromessigsäure auf benzoës. Silber nicht Benzoylglycolsäure, sondern Glycolid, Benzoësäure und Bromsilber gebildet wird :



$$Є_2H_3BrΘ_2 + Є_7H_5AgΘ_2 = Є_7H_6Θ_2 + Є_2H_2Θ_2 + AgBr.$$

Eben so zersetzt sich salicyls. Natron mit Bromessigsäure in Glycolid und Salicylsäure.



Benzoylglycols. Aethyl, $Є_{11}H_{12}Θ_4 = \left.\begin{matrix}Є_7H_5Θ\\Є_2H_2Θ\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}Θ_2$, bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 256; Zeitschr. Chem. 1866, 28; Chem. Centr. 1866, 79; Bull. soc. chim. [2] V, 454. — (2) Instit. 1865, 326; Zeitschr. Chem. 1866, 29. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 588. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 117; Chem. Centr. 1865, 948.

sich, nach V. Andrieff (1), bei 10- bis 15stündigem Erhitzen (zuletzt auf 180 bis 190°) von 1 Mol. trockenem benzoës. Natron mit mehr als 1 Mol. monochloressigs. Aethyl in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr und fractionirte Destillation des in Aether löslichen Theils des Products. Der zwischen 277 und 279° (corrig. 286,4 bis 288°,4) übergehende Antheil ist die reine Verbindung. Sie ist ein farbloses, schwach aromatisch riechendes und brennend schmeckendes öliges Liquidum von dem spec. Gew. 1,1509 bei 20°,4; sie ist unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs und zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Benzoësäure, Glycolsäure und Alkohol.

Thiodiglycolsäure. Der Aethyläther der Monosulfoglycolsäure (Mercaptoglycolsäure) (2), giebt nach einer vorläufigen Mittheilung von J. Wislicenus (3), mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weifsen, aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden, als „*Aethylchlorhydrargomercaptoglycolat*" bezeichneten Niederschlag von der Formel $G_4H_7HgClS\Theta_2$. Dieser Niederschlag wird beim Erwärmen von einer alkoholischen Lösung des monosulfoglycols. Aethyls aufgenommen und scheidet sich dann als „*Diäthylhydrargodimercaptoglycolat*", $G_8H_{14}HgS_2\Theta_4$, in langen dünnen, in heifsem Alkohol sehr leicht löslichen, bei 56°,5 schmelzbaren Krystallen wieder ab. — Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf monochloressigs. Aethyl bildet sich zuweilen ein durch Wasser ausfällbares übelriechendes Oel, welches in dem bei 267 bis 268° siedenden Antheil mit der Formel $G_8H_{14}S\Theta_4 = G_4H_4(G_2H_5)_2S\Theta_4$ die Zusammensetzung des Diäthyläthers der *Thiodiglycolsäure*, $G_4H_6S\Theta_4$, hat. Das Kalisalz dieser (mit Schulze's (4) Monosulfoacetsäure identischen) Säure, $G_4H_4K_2S\Theta_4 + H_2\Theta$,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 284; Chem. Centr. 1865, 535. — (2) Jahresber. f. 1862, 293. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 621; Chem. Centr. 1866, 199. — (4) Jahresber. f. 1864, 325.

Thiodiglycolsäure.

bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf den Aether und krystallisirt in dünnen Nadeln; es wird durch Blei- und Silbersalze gefällt und aus diesen Niederschlägen läfst sich die freie Säure in blätterigen, bei 126° schmelzbaren Krystallen erhalten.

E. Schulze (1) hat, aufser einigen Salzen der Thiodiglycolsäure, auch die Thiodiglycolaminsäure beschrieben. — Wasserhaltiger *thiodiglycols. Baryt*, $C_4H_4Ba_2SO_4 + 5H_2O$, bildete sich bei längerer Berührung des früher beschriebenen wasserfreien Salzes mit der Mutterlauge in luftbeständigen prismatischen Krystallen, welche in heifsem Wasser unter Verlust des Wassergehaltes undurchsichtig werden. Ein wasserhaltiges Kupfersalz, $C_4H_4Cu_2SO_4 + H_2O$, wird beim Vermischen mäfsig concentrirter Lösungen von thiodiglycols. Ammoniak und schwefels. Kupfer als bläulichweifser krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit in körnige blaue Krystalle des wasserfreien Salzes verwandelt. Das saure Ammoniaksalz krystallisirt nicht, wie früher angegeben, in prismatischen, sondern in octaëdrischen, häufig prismatisch verzerrten Krystallen. Durch rauchende Salzsäure wird die Thiodiglycolsäure selbst bei 150 bis 180° nicht angegriffen, dagegen gelingt, es dieselbe durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep. 125°) auf 150° zu Essigsäure zu reduciren :



$$C_4H_6SO_4 + 4HJ = 2C_2H_4O_2 + H_2S + 4J.$$

Die Blei-, Kupfer- oder Silbersalze der Thiodiglycolsäure zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser erst bei 150°; sie sind also weit beständiger als die Salze der Monosulfoglycolsäure oder der Monosulfomilchsäure. — Wasserfreies saures thiodiglycols. Ammoniak hinterläfst beim Erhitzen auf 180 bis 200°, unter Verlust von Wasser und

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 466; Zeitschr. Chem. 1866, 181.

Thiodiglycolsäure. Ammoniak, *Thiodiglycolsäure-Imid*, $G_4H_5NSG_2$, welches aus der heifsen wässerigen, durch Thierkohle entfärbten Lösung in dünnen prismatischen Nadeln oder Blättchen krystallisirt. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser, schmilzt bei 128° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen unzersetzt. Beim Vermischen der schwach ammoniakalischen Lösung mit salpeters. Silber fällt die weifse flockige, durch Kochen zersetzbare Silberverbindung $G_4H_4AgNSG_2$ nieder. Durch Barytwasser zerfällt das Imid in der Siedehitze unter Ammoniakentwickelung in thiodiglycols. Baryt; in der Kälte löst es sich darin zu *thiodiglycolamins. Baryt*, $G_4H_6BaNSG_3 + {}^1/_2 H_2O$, welches Salz nach dem Ausfällen durch Alkohol über Schwefelsäure in Nadeln anschiefst oder beim raschen Eintrocknen eine gummiartige Masse bildet. Die aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene oder auch durch mehrtägiges Erhitzen des sauren Ammoniaksalzes auf 145° dargestellte *Thiodiglycolaminsäure*, $G_4H_7NSG_3$, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Prismen, welche sich mit saurer Reaction schwer in kaltem, aber leicht in heifsem Wasser lösen, bei 125° schmelzen und in höherer Temperatur unter Wasserverlust in das Imid übergehen. Die wässerige Lösung wird durch Blei- und Silbersalze nicht gefällt. Das gummiartige oder aus syrupdicker Lösung in kleinen Nadeln krystallisirende Kalksalz hat die Formel $G_4H_6CaNSG_3 + {}^1/_2 H_2G$; das aus heifsem Wasser krystallisirbare Silbersalz ist $G_4H_6AgNSG_3$.

Sulfocyanessigsäure. W. Heintz (1) untersuchte die Producte der Einwirkung von Schwefelcyankalium auf monochloressigs. Aethyl. Bei 12stündigem Sieden äquivalenter Mengen beider Körper mit absolutem Alkohol bildet sich unter Abscheidung von Chlorkalium sulfocyanessigs. Aethyl, welches nach dem Abdestilliren des Alkohols dem Rück-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 223; Zeitschr. Chem. 1865, 714; Chem. Centr. 1865, 1141.

Sulfocyanessigsäure.

stand durch Aether entzogen werden kann. Die ätherische Lösung wird, nach wiederholtem Schütteln mit wenig Wasser und Entwässern durch Chlorcalcium, im Wasserbad vom Aether befreit und der Rückstand im luftverdünnten Raum bei 180 bis 200° destillirt, wo das sulfocyanessigs. Aethyl übergeht, während ein isomerer Körper, das pseudosulfocyanessigs. Aethyl, zurückbleibt. Das *sulfocyanessigs. Aethyl*, $C_5H_7NSO_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ CN \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ O \end{matrix}$, ist eine gelbliche, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit von schwachem, an Blausäure erinnerndem Geruch und dem spec. Gew. 1,174. Es siedet bei etwa 220°, jedoch nicht ohne Zersetzung, brennt mit wenig leuchtender, blau und blafsroth gesäumter Flamme, und wirkt, selbst als Dampf, auf der Haut blasenziehend. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung von schwefels. Ammoniak. Heifse Salzsäure von dem spec. Gew. 1,125 bildet, unter Verbreitung des Geruchs nach Asa fötida, eine gelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen Rückstand läfst, der neben einem syrupartigen Körper *Sulfocyanessigsäure*, $C_3H_3NSO_2$, enthält. Diese krystallisirt aus Wasser in farblosen rechtwinkeligen Blättern oder langen Nadeln; sie schmilzt bei 128° und sublimirt dabei in undeutlichen Krystallen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und namentlich in heifsem Wasser. Das syrupartige, durch Alkohol in Flocken fällbare Barytsalz wird durch salpeters. Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Zinnchlorür weifs, durch salpeters. Quecksilberoxyd grauschwarz und durch Kupferchlorid rosenroth gefällt. — Wendet man zur Zersetzung des sulfocyanessigs. Aethyls, statt Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure an, so bleibt ein Rückstand, der im Wesentlichen Monosulfoglycolsäure (1) enthält, während das ölartige

(1) Jahresber. f. 1862, 293.

Sulfocyanessigsäure. Destillat aus wenig sulfocyanessigs. Aethyl und aus einem bei 156 bis 158° siedenden Körper besteht, der die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des monosulfoglycols. (thioglycols.) Aethyls, $\mathrm{C_3H_3(C_2H_5)SO_2}$, hat. Beim Sieden von monochloressigs. Aethyl mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat bildet sich, nach Versuchen von Lossen, nicht thioglycols. Aethyl, sondern bei etwa 260° siedende *Aethylthiodiglycolsäure*, $\mathrm{C_6H_{10}SO_4}$, die durch siedendes Barytwasser unter Bildung von schwerlöslichem thiodiglycols. Baryt, $\mathrm{C_4H_4Ba_2SO_4}$, zersetzt wird. Die Säure dieses Salzes ist identisch mit Schulze's (1) Monosulfoacetsäure. — Das oben erwähnte, bei der Destillation des sulfocyanessigs. Aethyls im Rückstand bleibende *pseudosulfocyanessigs. Aethyl*, $\mathrm{C_5H_7NSO_2}$, wird durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Antheils aus Alkohol gereinigt. Es ist kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 80°,5 schmelzenden, bei 170° sublimirbaren Nadeln. Es wird durch Säuren oder wässerige Alkalien selbst in der Siedehitze nicht zersetzt; mit heifsem alkoholischem Kali entsteht ein in Wasser leicht lösliches Kalisalz, aus welchem durch Fällung mit essigs. Blei und Zerlegen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff eine in mikroscopischen Nadeln krystallisirende Säure abgeschieden werden kann.

Diglycolamidsäure. Die bei der Behandlung von Monochloressigsäure mit Ammoniak neben Glycocoll, Triglycolamidsäure und etwas Glycolsäure entstehende und im Wesentlichen nach dem früher (2) angegebenen Verfahren dargestellte *Diglycolamidsäure* bildet, nach Heintz (3), mit Salzsäure die in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol lösliche Verbindung $\mathrm{C_4H_7NO_4}$, HCl, welche in grofsen blätterigen Kry-

(1) Jahresber. f. 1864, 325. — (2) Jahresber. f. 1862, 285. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 213; Zeitschr. Chem. 1866, 4; Chem. Centr. 1865, 1137.

stallen (gerade-rhombischen Prismen mit stark abgestumpfter Kante) anschiefst. *Salpeters. Diglycolamidsäure*, $G_4H_7N\Theta_4$, $NH\Theta_3$, wird als krystallinische zerfliefsliche Masse durch Verdunsten der salpeters. Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure erhalten. Aus der Lösung in 1 Aeq. Schwefelsäure und etwas Wasser scheidet sich beim Erkalten die Diglycolamidsäure unverbunden ab. Die zum Syrup verdampfte Lösung in 2 Aeq. Schwefelsäure setzt aber allmälig neutrale schwefels. Diglycolamidsäure als krystallinische Masse ab, welche durch Wasser oder Alkohol in freie Diglycolamidsäure und in saures Salz zerfällt. Auch die Triglycolamidsäure löst sich in Salz- oder Schwefelsäure reichlicher als in Wasser, ohne dafs sich jedoch bestimmte Verbindungen in reinem Zustand darstellen lassen. Salzs. Gas wird davon nicht absorbirt. Diglycolamidsäure.

Salpeters. Glycocoll, $G_2H_5N\Theta_2$, $NH\Theta_3$, krystallisirt nach J. Loschmidt (1) in glasglänzenden luftbeständigen Combinationen des rhombischen Systems, mit dem Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,74992 : 1 : 0,68685. Beobachtet wurden die Flächen : $P . \infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . {}^1/_2\breve{P}\infty$, zuweilen auch ein einzelnes Flächenpaar von ∞P. Neigung von $\infty\breve{P}\infty : P = 116^0 52'$; $\infty\bar{P}\infty : P = 127^0 28'$; $P : P$ im basischen Hauptschnitt $= 97^0 44'$. Durch Vorherrschen von $\infty\breve{P}\infty$ erscheinen die Krystalle als flache Säulen; sie sind unvollkommen nach $\infty\bar{P}\infty$ spaltbar. — *Salpeters. Acetamid*, $G_2H_5N\Theta$, $NH\Theta_3$, krystallisirt in hemiëdrisch ausgebildeten Prismen des rhombischen Systems, an welchen das Brachypinakoid in Combination mit der basischen Endfläche, einem Flächenpaar des Prismas ∞P und zuweilen einer einzelnen Fläche des Octaëders P auftritt. Die Krystalle erscheinen durch Vor- Glycocoll.

(1) Wiener acad. Ber. LI (2. Abth.), 386; im Ausz. Wien. acad. Anzeiger 1865, 73; Instit. 1865, 312.

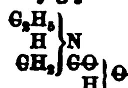
Glycocoll. herrschen von $\infty \breve{P} \infty$ als vierseitige rectanguläre Tafeln; sie besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach 0P. Es ist $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 119^0 56'$; $P : 0P = 128^0 36'$; $P : \infty \breve{P} = 141^0 40'$; $P : \infty \breve{P} \infty = 113^0 20'$, entsprechend dem Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,5758 : 1 : 0,6249.

K. Kraut und Fr. Hartmann (1) theilen nachstehende Beobachtungen über das Glycocoll mit. Zur Darstellung desselben aus Hippursäure wird die durch Kochen mit rauchender Salzsäure erhaltene Lösung von der erstarrten Benzoësäure abgegossen, letztere nochmals mit Salzsäure gekocht, die Lösung verdunstet und der Rückstand über freiem Feuer erhitzt, so lange noch Salzsäure und Benzoësäure entweichen. Man löst nun in Wasser, versetzt mit Silberoxyd, so lange noch Chlorsilber gebildet wird und verdunstet das mit Schwefelwasserstoff von Silber befreite Filtrat. Bei Anwendung reiner Materialien bleibt reines Glycocoll. Durch Barytwasser wird das Glycocoll erst in sehr hoher Temperatur (250°) zersetzt. Es entsteht dabei Ammoniak und kein Methylamin (2). Eben so bildet sich auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Ammoniak. Beim Erwärmen von Glycocoll mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure wird die neben Kohlensäure und Wasser auftretende Blausäure ziemlich vollständig weiter zerlegt, so dafs sich der Vorgang durch die Gleichung $\Theta_2H_5N\Theta_2 + 3\Theta = 2\Theta\Theta_2 + NH_3 + H_2\Theta$ ausdrücken läfst. *Halb-salzs. Glycocoll*, $2\Theta_2H_5N\Theta_2$, HCl, setzt sich beim Einleiten von Ammoniak in die weingeistige Lösung der einfach-salzs. Verbindung in Nadeln ab. *Glycocollsilber*, $\Theta_2H_4AgN\Theta_2$, erhält man nur durch Verdunstung der heifs mit Silberoxyd gesättigten Glycocolllösung über Schwefelsäure; beim Abdampfen in der Wärme wird Silber reducirt

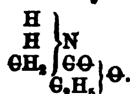
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 99; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 129; Chem. Centr. 1865, 497; Bull. soc. chim. [2] IV, 282. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 449.

und durch Weingeist wird eine auf 4 At. Glycocoll 3 At. Silber enthaltende Verbindung abgeschieden. Beim Erhitzen des Glycocollsilbers mit Jodäthyl findet ein Ersatz von 1 At. Wasserstoff durch Aethyl statt. Silberoxyd zersetzt aber das Product unter Rückbildung von Glycocoll (1). Mit Barythydrat destillirt entwickelt es aufser anderen Basen Aethylmethylamin. Das nach dem Verfahren von Schilling (2) durch Erhitzen von Glycocoll und Jodäthyl mit absolutem Weingeist dargestellte jodwasserstoffs. Aethylglycocoll zerfällt beim Kochen mit Silberoxyd, analog wie ein zusammengesetzter Aether, in Weingeist und Glycocoll, was dafür spricht, dafs diese Verbindung nicht das Heintz'sche Aethylglycocoll, sondern der Glycocolläthyläther ist: Glycocoll.

Aethylglycocoll



Glycocolläthyläther



Das ebenfalls von Schilling erhaltene jodwasserstoffs. Dimethylglycocoll bildet sich nach der Gleichung :



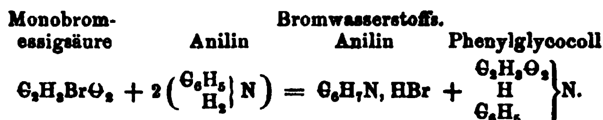
$$3\,C_2H_5NO_2 + 2\,CH_3J = 2\,C_2H_5NO_2, HJ + C_2H_4(CH_3)NO_2, CH_3J$$

sofern nur $^1/_3$ des Glycocolls in die Methylverbindung übergeht, der Rest aber als in absolutem Alkohol unlösliches halb-jodwasserstoffs. Salz abgeschieden wird. Aus der in Weingeist löslichen Jodverbindung erhält man, nach der Entfernung des Alkohols, durch Schütteln mit Chlorsilber die beständigere, in weifsen Nadeln krystallisirende Chlorverbindung, $C_2H_4(CH_3)NO_2$, CH_3Cl, welche sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Silberoxyd in Glycocoll und Methylalkohol zersetzt, analog wie der Glycocolläthyläther. — Beim Kochen von überschüssigem Glycocollsilber mit Chloracetyl und wasserfreiem Aether entsteht ein Gemenge des ersteren mit Chlorsilber und einer neuen, in

(1) Alaninsilber verhält sich gegen Jodäthyl ganz analog. — (2) Jahresber. f. 1863, 361.

absolutem Alkohol wie in Wasser löslichen Säure, der *Acetursäure*, $C_4H_7NO_3$. Sie bildet kleine weifse, durch Kochen mit Wasser nicht zersetzbare Krystalle. Ihre Salze sind löslich und, wie das Blei- und Silbersalz, krystallisirbar. Sie entsteht auch, wiewohl weniger rein, durch Behandlung von Glycocollzink mit Chloracetyl. — Bei der Behandlung von trockenem hippurs. Silber mit Chlorbenzoyl und wasserfreiem Aether bildet sich, neben Chlorsilber und Benzoësäure, eine aus der weingeistigen Lösung als braunes Harz fällbare Säure, deren Zusammensetzung der Formel des Benzoylhippursäureanhydrids, $C_{16}H_{13}NO_4$, entspricht.

Phenyl-glycocoll. Monobromessigsäure setzt sich, nach C. Michaelson und E. Lippmann (1), mit Anilin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung in bromwasserstoffs. Anilin und in Phenylglycocoll um :



$$C_2H_3BrO_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) = C_6H_7N, HBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Damit die Reaction sich leichter vollendet, fügt man der Lösung von 2 Aeq. Anilin in wasserfreiem Aether unter Abkühlung nach und nach 1 Aeq. Bromessigsäure zu. Behandelt man, nach der Entfernung des Aethers, das gelbe, kaum krystallinische Product mit Alkohol, so krystallisirt bromwasserstoffs. Anilin in kleinen Prismen heraus; zweckmäfsiger ist es, das Gemenge in Wasser zu lösen, wo beim Verdampfen zuerst das Phenylglycocoll, $C_8H_9NO_2$, anschiefst, das nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Den letzten Rest desselben gewinnt man aus der Mutterlauge durch Schütteln mit Silberoxyd und Verdampfen des mit

(1) Compt. rend. LXI, 739; Zeitschr. Chem. 1866, 15; J. pr. Chem. XCVII, 258; Chem. Centr. 1865, 1155.

Schwefelwasserstoff behandelten Filtrats zur Krystallisation. Das Phenylglycocoll bildet kleine, nur undeutlich ausgebildete Krystalle, die bei etwa 110° schmelzen und sich ziemlich leicht in Wasser, aber nur wenig in Aether lösen. Die wässerige Lösung reagirt sauer und löst Silber-, Blei- und Zinkoxyd auf. Die Verbindungen dieser Oxyde mit dem Phenylglycocoll setzen sich beim Verdampfen als amorphe Niederschläge ab; die Silberverbindung wird theilweise schon in der Kälte, in der Siedehitze unter Bildung eines Silberspiegels reducirt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure müſste aus dem Phenylglycocoll eine Säure von der Zusammensetzung der Anissäure entstehen: Phenyl-glycocoll.



$$2(C_8H_9NO_2) + N_2O_3 = 2\,C_8H_8O_3 + H_2O + N_2.$$

Behandelt man, nach J. Maier (1), eine alkoholische Lösung von Hippursäure in der Siedehitze mit Brom, und verdampft dann die mit Wasser versetzte Flüssigkeit auf etwa die Hälfte, so bildet sich ein krystallinischer, aus feinen farblosen Nadeln bestehender Absatz von *Bromhippursäure*, $C_9H_8BrNO_3$. Dieselbe löst sich in Wasser, Alkohol oder Aether beim Erhitzen weit leichter als in der Kälte; an feuchter Luft entwickelt sie Brom, und die stark sauer reagirende Lösung wird durch Kalk-, Baryt- oder Kupfersalze nicht gefällt. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sich zuerst Benzoësäure und dann ein violettes Oel. Das Kali- und Natronsalz sind nicht krystallisirbar; das Kalksalz, $C_9H_7CaBrNO_3$, bildet feine, in heiſsem Wasser leicht lösliche Nadeln. — *Jodhippursäure*, $C_9H_8JNO_3$, wird in analoger Weise wie die Bromverbindung erhalten und bildet ebenfalls weiſse Nadeln von ähnlichem Verhalten. Alle Salze derselben, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich. Hippursäure.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 208; Zeitschr. Chem. 1865, 415; J. pr. Chem. XCVII, 58; Chem. Centr. 1865, 894. Die Angaben von Maier über die Oxydationsproducte der Hippursäure durch Bleisuperoxyd finden sich im Jahresber. f. 1863, 348.

Hippursäure. M. Herrmann (1) hat die von Erlenmeyer (2) angedeutete Umsetzung der Hippursäure durch Natriumamalgam in wässeriger, durch Salzsäure sauer erhaltener Lösung weiter verfolgt. Verfährt man dabei in ähnlicher Weise wie mit Benzoësäure (3), so bilden sich neben Glycocoll und reichlichen Mengen von Benzylalkohol (der auf diesem Wege gewonnen vielleicht mit Vortheil zur Darstellung von Bittermandelöl sich verwerthen läfst) eine weifse krystallinische Verbindung, $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{14}\mathrm{O}_2$ (identisch mit der auf demselben Wege aus Benzoësäure entstehenden), und eine stickstoffhaltige schleimige, in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Säure, welche vielleicht zur Hippursäure in derselben Beziehung steht, wie die Benzoleïnsäure zur Benzoësäure.

Auch R. Otto (4) hat die im Jahresber. f. 1864, 357 erwähnte Untersuchung über die Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Hippursäure nun ausführlich mitgetheilt. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine concentrirte alkalische Lösung von Hippursäure bildet sich, unter anfänglicher reichlicher Wasserstoffentwickelung, ein durch Säuren abscheidbarer ölartiger Körper, welcher bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs völlig in Aether löslich ist und dann nur aus einer einzigen Verbindung, der *Hydrobenzylursäure*, $\mathrm{C}_{16}\mathrm{H}_{21}\mathrm{N}\mathrm{O}_4$, besteht. Bei unvollendeter Wirkung des Amalgams enthält das Oel dagegen noch eine zweite Säure, die *Hydrobenzursäure*, $\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{24}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_6$, welche in (alkoholfreiem) Aether unlöslich ist und die sich ihrerseits durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Hydrobenzylursäure und Glycocoll zerlegt, nach den Gleichungen :

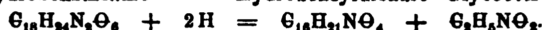
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 335; Zeitschr. Chem. 1865, 348; J. pr. Chem. XCVI, 287; Chem. Centr. 1865, 453; Bull. soc. chim. [2] V, 69. — (2) Jahresber. f. 1861, 407. — (3) Jahresber. f. 1864, 346. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 303; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 122; J. pr. Chem. XCVI, 290.

Hippursäure.



Hippursäure — Hydrobenzursäure

$$2\,C_9H_9NO_3 + 6\,H = C_{18}H_{24}N_2O_6.$$

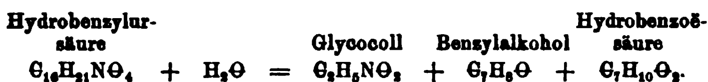


Hydrobenzursäure — Hydrobenzylursäure — Glycocoll

$$C_{18}H_{24}N_2O_6 + 2\,H = C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_5NO_2.$$

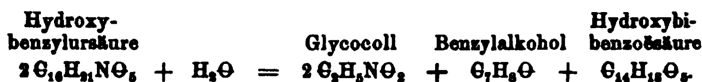
Die durch Behandeln mit warmem Wasser und Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigte Hydrobenzursäure ist eine geruchlose, gelbliche, terpentinähnliche Masse, welche erst nach Monate langem Stehen krystallinisch erstarrt. Sie löst sich nicht in Aether und Wasser, in heifsem Alkohol in jedem Verhältnifs, und wird in der Kälte von ätzenden oder kohlens. Alkalien ohne Zersetzung aufgenommen. Die Lösung in Ammoniak giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, die sich beim Kochen unter theilweiser Abscheidung der Säure zersetzen. — Die frisch bereitete Hydrobenzylursäure ist ein geruchloses, gelbliches, in Aether, Alkohol und Alkalien, aber nicht in Wasser lösliches Oel, welches an der Luft für sich wie in alkalischer Lösung unter Sauerstoffaufnahme allmälig in eine im feuchten Zustande widrig riechende, krystallinische Säure, die *Hydroxybenzylursäure*, $C_{16}H_{21}NO_5$, übergeht. Diese schmilzt zwischen 60 und 70°, löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien und wird durch Blei-, Silber- und Quecksilbersalze weifs, durch Eisenoxydsalze braun gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat eine kirschrothe Farbe. Das Kalksalz, $C_{16}H_{19}Ca_2NO_5 + 3\,H_2O$, ist in Wasser löslich und krystallisirt nur schwierig in Nadeln. Im leeren Raum geht die Hydroxybenzylursäure nach und nach (vielleicht unter Bildung des intermediären Products $C_{32}H_{40}N_2O_9$) in die wasserärmere, bei 70 bis 75° schmelzende Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ über, aus welcher in Berührung mit Wasser wieder die ursprüngliche Säure entsteht. Das Kalksalz der wasserärmeren Säure, $C_{16}H_{17}Ca_2NO_4 + 6\,H_2O$, ist schwerer löslich als das der normalen Hydroxybenzylursäure; aus letzterer wurde jedoch auch ein der Formel $C_{16}H_{17}Ba_2NO_4$ entsprechendes Barytsalz erhalten. — Die

Hippursäure. Hydrobenzylursäure zerfällt, mit Alkalien bei Luftabschlufs gekocht, in Glycocoll, Benzylalkohol und in eine *Hydrobenzoësäure* genannte Säure, nach der Gleichung :



$$C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_8O + C_7H_{10}O_2.$$

Die Hydrobenzoësäure (Herrmann's Benzoleïnsäure) (1), deren Zusammensetzung durch die Analyse des in Nadeln krystallisirenden Kalksalzes, $C_7H_9CaO_2$, ermittelt wurde, geht beim Umkrystallisiren für sich wie im Kalksalz durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasser (wahrscheinlich unter Bildung der intermediären Producte $C_{14}H_{18}O_4$ und $C_7H_8O_2$) schliefslich in Benzoësäure über. — Die Hydroxybenzylursäure zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in ähnlicher Weise, wie die Hydrobenzylursäure, in Glycocoll, Benzylalkohol und in *Hydroxybibenzoësäure*, nach der Gleichung :

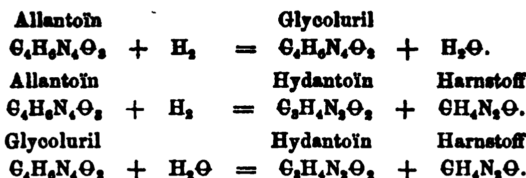


$$2\,C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2\,C_2H_5NO_2 + C_7H_8O + C_{14}H_{18}O_5.$$

Die Hydroxybibenzoësäure geht für sich, wie in ihren Salzen, eben so leicht wie die Hydrobenzoësäure in Benzoësäure über; ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Aethers und des Kalksalzes ermittelt. Das *hydroxybibenzoës. Aethyl*, $C_{18}H_{26}O_5 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_{10}O_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$, ist ein wasserhelles, bei 205 bis 207° siedendes Liquidum, dessen widerlicher Geruch an benzoës. Aethyl und Hollunderblüthe erinnert; das bei 140° getrocknete Kalksalz ergab die Formel $C_{14}H_{16}Ca_2O_5$. — Bezüglich der Angaben Otto's über die Zersetzungsproducte der vorstehend beschriebenen Säuren durch Salzsäure müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Jahresber. f. 1864, 346.

A. Baeyer (1) hebt die Analogie hervor, welche sich in dem Verhalten des Allantoïns gegen Natriumamalgam und gegen Jodwasserstoff erkennen läfst. Mit Natriumamalgam entsteht das von Rheineck (2) beschriebene Glycoluril; mit Jodwasserstoff entsteht Hydantoïn und Harnstoff, sofern das Glycoluril durch Kochen mit Säuren in Hydantoïn und Harnstoff zerfällt: Hydantoïnsäure.



Allantoïn — Glycoluril

$$C_4H_6N_4O_3 + H_2 = C_4H_6N_4O_2 + H_2O.$$

Allantoïn — Hydantoïn — Harnstoff

$$C_4H_6N_4O_3 + H_2 = C_3H_4N_2O_2 + CH_4N_2O.$$

Glycoluril — Hydantoïn — Harnstoff

$$C_4H_6N_4O_2 + H_2O = C_3H_4N_2O_2 + CH_4N_2O.$$

Die von Rheineck durch Kochen von Glycoluril mit Barytwasser erhaltene Säure (Glycolursäure) ist, wie sich aus der nachstehenden Untersuchung von Herzog ergiebt, identisch mit der Hydantoïnsäure aus Hydantoïn und mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll erhaltenen Säure. Da das Glycoluril ein Glycolylderivat des Dicyandiamidins ist, so läfst sich auch das Allantoïn als Oxyglycolyldicyandiamidin betrachten:



Glycoluril $N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H_2O \\ H_4 \end{cases}$ Allantoïn $N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H(HO)O \\ H_4 \end{cases}$.

G. Herzog (3) untersuchte einige Salze der aus Hydantoïn durch Kochen mit Barytwasser (4) entstehenden Hydantoïnsäure. Die freie Säure, wie sie durch Zersetzung des mittelst Alkohol aus der concentrirten wässerigen Lösung ausgefällten Barytsalzes durch Schwefelsäure erhalten wird, krystallisirt aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung in grofsen, oft 1/2 Zoll langen farblosen,

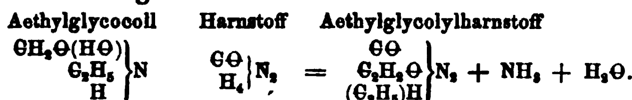
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 276; Zeitschr. Chem. 1866, 53; J. pr. Chem. XCVIII, 178; Chem. Centr. 1866, 71. — (2) Jahresber. f. 1864, 644. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 278; Zeitschr. Chem. 1866, 54; J. pr. Chem. XCVIII, 179; Chem. Centr. 1866, 72. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1864, 637.

Hydantoïnsäure. durchsichtigen, meist unsymmetrisch ausgebildeten monoklinometrischen Prismen von der Combination ∞P. ± P. (2P∞).0P. Es ist +P : +P = 114° 12′; −P : −P = 121°30′; +P : −P = 140°30′; ∞P : ∞P = 113° ungefähr; (2P∞) : 0P = 108°30′, und der spitze Axenwinkel = 81° 0′. Für die Grundform ergiebt sich demnach das Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,662 : 1 : 1,535. Die Hemipyramiden treten nur als Zuspitzungsflächen des vorwiegenden Prismas auf und sind an den Endecken durch die sehr kleine basische Endfläche, an den Seitenecken durch die Flächen des Klinodomas abgestumpft. Die letzteren und die Pyramidenflächen sind glänzend, die Prismenflächen etwas matt, horizontal gestreift und bauchig gekrümmt. Die Krystalle zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach 0P. Die Salze sind, bis auf das Silbersalz, in Wasser leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil; die anderen trocknen zu amorphen Massen ein. *Hydantoïns. Kali*, $G_3H_5KN_2O_3$, bildet neben Schwefelsäure eingetrocknet undeutliche Krystalle; unter dem Mikroscop lassen sich in der krystallisirenden Lösung sechsseitige Säulen und Rhomboëder erkennen. *Hydantoïns. Natron*, $G_3H_5NaN_2O_3 + H_2O$, krystallisirt in äufserst leicht löslichen seideglänzenden Nadeln, die bei 130° kein Wasser verlieren. *Hydantoïns. Ammoniak*, $G_3H_5(NH_4)N_2O_3 + H_2O$, bildet grofse, nur an dem einen Ende ausgebildete augitartige Krystalle, die unter Ammoniakverlust undurchsichtig und porcellanartig werden. *Hydantoïns. Anilin* ist noch unbeständiger als das Ammoniaksalz und bildet, ähnlich wie das Kaliumsalz, rhomboëdrische Nadeln. Das Magnesiasalz ist, wie das Kupfer- und Mangansalz, gummiartig und auch das Barytsalz ist nicht krystallisirbar. Das Silbersalz krystallisirt in kleinen undeutlichen Blättchen, die am Licht leicht schwarz werden. *Hydantoïns. Bleioxyd*, $G_3H_5PbN_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Kochen der Säure mit kohlens. Bleioxyd erhalten und krystallisirt in weifsen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die sich leicht in Wasser

aber nicht in 90procentigem Alkohol lösen. Bei 120° wird das Salz wasserfrei.

Aethylhydantoïn.

Eine Mischung äquivalenter Mengen von Aethylglycocoll und Harnstoff schmilzt, nach W. Heintz (1), beim Erhitzen in einer Retorte unter fortwährender Entwickelung von Ammoniak, und hinterläfst zuletzt bei 120 bis 125° einen Rückstand, der (neben einem nicht näher untersuchten, in Alkohol schwerlöslichen Körper) im Wesentlichen aus *Aethyloxäthylenharnstoff*, (Aethylhydantoïn oder Aethylglycolylharnstoff) $C_5H_8N_2O_2$, besteht (2). Diese nach der Gleichung:



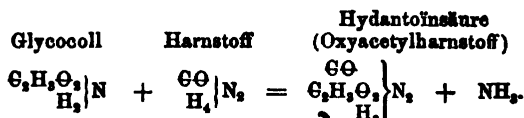
$$\underset{\text{Aethylglycocoll}}{\left.\begin{matrix}CH_2O(HO)\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N} \quad \underset{\text{Harnstoff}}{\left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2} = \underset{\text{Aethylglycolylharnstoff}}{\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_2O\\(C_2H_5)H\end{matrix}\right\}N_2} + NH_3 + H_2O.$$

sich bildende Verbindung krystallisirt aus Wasser oder Aetheralkohol leicht in grofsen schön ausgebildeten rhombischen Prismen von 76°50′, die durch Abstumpfung der scharfen Prismenkanten (unter einem Winkel von 128°25′) tafelförmig erscheinen und eine auf die Abstumpfungsfläche gerade aufgesetzte schiefe Endfläche, sowie ein sehr wenig ausgebildetes, auf die stumpfen Prismenkanten gerade aufgesetztes seitliches Abstumpfungsflächenpaar tragen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether; sie reagirt neutral und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Sie schmilzt schon im Wasserbad zu einer nur langsam wieder erstarrenden Flüssigkeit; beim längeren Erhitzen sublimirt sie als krystallinischer Anflug. — Ein Gemenge von Glycocoll mit wenig überschüssigem Harnstoff schmilzt beim längeren Erhitzen auf 120 bis 125° unter geringer Ammoniakentwickelung zu einer bräunlichen, in Alkohol kaum löslichen Masse, aus welcher durch Verdunsten mit Barytwasser

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 65; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 70; Chem. Centr. 1865, 449; Ann. ch. phys. [4] IV, 500; Bull. soc. chim. [2] IV, 151. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 636.

Aethyl-hydantoïn.

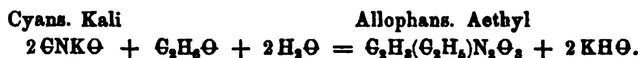
und Vermischen des in Wasser gelösten Rückstands mit absolutem Alkohol ein syrupartiges, nach dem Trocknen festes Barytsalz gewonnen wird, das alle Eigenschaften und annähernd auch die Zusammensetzung des hydantoïns. Baryts, $C_3H_5BaN_2O_3$, hat. Heintz vermuthet, dafs die auf diesem Wege erhaltene Säure identisch ist mit der Hydantoïnsäure und auch mit der von Rheineck (1) als Glycolursäure bezeichneten Säure (vgl. S. 357). Die Bildung der Hydantoïnsäure aus Harnstoff und Glycocoll entspräche dann der Gleichung:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_3O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 + NH_3.$$

Oxyäthyl-glycolylallophansäure.

Erhitzt man, nach Al. Saytzeff (2), 100 Grm. cyans. Kali und 100 Grm. monochloressigs. Aethyl mit etwa 10 Vol. 90 procentigem Alkohol während 15 Stunden zum Sieden, so scheidet sich eine reichliche Menge von Chlorkalium ab, während die noch heifs abgegossene und mit dem zum Waschen des Chlorkaliums verwendeten Alkohol gemischte Lösung, nach dem Abdestilliren auf $^1/_{10}$ ihres Volums und Vermischen mit Aether, in eine überstehende Flüssigkeit (a) und in eine halbkrystallinische Abscheidung (b) sich trennt. Die obere Schicht (a) hinterläfst beim Verdunsten geschmack- und geruchloses, in kaltem Wasser, Alkohol und Aether nur wenig lösliches allophans. Aethyl, $C_4H_8N_2O_3$, dessen Bildung sich aus der Einwirkung des cyans. Kali's auf Alkohol und Wasser erklärt:

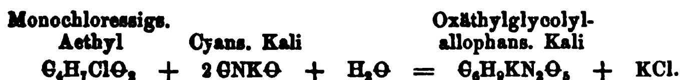


$$2\,CNKO + C_2H_6O + 2\,H_2O = C_2H_3(C_2H_5)N_2O_3 + 2\,KHO.$$

(1) Jahresber. f. 1864, 644. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 329; CXXXV, 229; Zeitschr. Chem. 1865, 326; J. pr. Chem. XCV, 506; XCVI, 316; Chem. Centr. 1865, 335, 611; Bull. soc. chim. [2] III, 350; Compt. rend. LX, 671.

Oxyäthylglycolylallophansäure.

Die untere Schicht hinterläfst beim Behandeln mit kaltem Wasser ebenfalls etwas allophans. Aethyl, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt, beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure, nach einiger Zeit Krystalle einer neuen Säure ab, welche als *Oxäthylglycolylallophansäure* bezeichnet wird. Sie krystallisirt, nach der Abscheidung aus dem Bleisalz, in schiefen rhombischen Tafeln, welche sich nur wenig in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether lösen. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_6H_{10}N_2O_5$ und ihre Bildung der Gleichung:



Monochloressigs. Aethyl		Cyans. Kali				Oxäthylglycolyl-allophans. Kali		
$C_4H_7ClO_2$	+	$2CNKO$	+	H_2O	=	$C_6H_9KN_2O_5$	+	KCl.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die neue Säure in eine andere Säure über, welche weder für sich noch in ihren Salzen krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt damit unter Bräunung viel Kohlensäure; durch Salpetersäure oder salpetrige Säure wird sie nicht zersetzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie Cyansäure und beim Kochen mit starker Kalilauge spaltet sie sich in Glycolsäure, Kohlensäure, Alkohol und Ammoniak:



$$C_6H_{10}N_2O_5 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 2CK_2O_3 + C_2H_6O + 2NH_3.$$

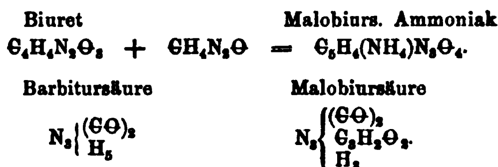
Die Alkalisalze der Oxäthylglycolylallophansäure sind sehr leicht löslich und krystallisirbar; das Bleisalz, $C_6H_9PbN_2O_5$, krystallisirt in schwerlöslichen Nadeln, das Barytsalz, $C_6H_9BaN_2O_5$, in mikroscopischen rhombischen Tafeln, das Silbersalz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird schon beim Erwärmen der Lösung zersetzt. — Aufser der Oxäthylglycolylallophansäure entsteht bei der Einwirkung des cyans. Kali's auf monochloressigs. Aethyl noch eine zweite, in Aether lösliche aber unkrystallisirbare Säure; dieselbe, die auch bei der Behandlung der Oxäthylglycolylallophansäure mit verdünnter Schwefelsäure sich bildet. Beim Kochen mit Kali wird sie ebenfalls in Glycolsäure umgewandelt.

Harnsäure.

J. Löwe (1) erhitzt zur Darstellung von Harnsäure aus Guano das breiartige Gemenge des letzteren mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbad, verdünnt dann mit 12 bis 15 Th. Wasser und entzieht dem ausgewaschenen unlöslichen Theil die Harnsäure durch heifse verdünnte Kalilauge. Die durch Salzsäure abgeschiedene, noch gefärbte Säure wird durch nochmaliges Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und Ausfällen mit nicht zu viel Wasser gereinigt. Die besseren Guanosorten geben so 14 bis 20 pC. Harnsäure.

Malobiursäure.

Barbitursäure verwandelt sich, nach A. Baeyer (2), beim längeren Erhitzen mit Harnstoff auf 150 bis 170° in das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Malobiursäure*, welche nach Bildung und Constitution dem Biuret nahe steht :



Biuret — Malobiurs. Ammoniak

$$\mathrm{C_4H_4N_2O_3} + \mathrm{CH_4N_2O} = \mathrm{C_5H_4(NH_4)N_3O_4}.$$

Barbitursäure — Malobiursäure

$$\mathrm{N_2}\left\{\begin{matrix}(\mathrm{CO})_2 \\ \mathrm{H_5}\end{matrix}\right. \qquad \mathrm{N_3}\left\{\begin{matrix}(\mathrm{CO})_2 \\ \mathrm{C_2H_2O_2} \\ \mathrm{H_3}\end{matrix}\right.$$

Zur Darstellung der Malobiursäure löst man das rohe Ammoniaksalz in Kali, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und reinigt die ausgeschiedene Säure durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens. Sie unterscheidet sich von der durch Erhitzen der Barbitursäure entstehenden Bibarbitursäure dadurch, dafs sie körniger ist, sich leichter in Wasser löst und mit Brom und Wasser nicht das gelbe Bromid liefert, sondern sich darin völlig löst. Mit Salpetersäure geht sie in Dilitursäure über, während Bibarbitursäure davon nur schwer angegriffen wird. Die

(1) J. pr. Chem. XCVI, 408; Zeitschr. Chem. 1866, 219; Chem. Centr. 1866, 239. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 312; Zeitschr. Chem. 1865, 600; J. pr. Chem. XCVIII, 128; Chem. Centr. 1865, 1001.

Salze der Malobiursäure sind amorphe oder fein krystallinische Niederschläge.

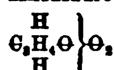
J. Wislicenus (1) hat weitere Beiträge zur Kenntnifs der Milchsäure und ihrer Homologen veröffentlicht (2). Sättigt man eine concentrirte Lösung von wasserfreier Milchsäure, $G_6H_{10}O_5$, in absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniak, so bildet sich nur milchs. Ammoniak und Lactamid, $G_3H_7NO_2$. Ersteres scheidet sich beim Vermischen der Lösung mit Aether syrupartig aus, letzteres krystallisirt aus der abgegossenen Flüssigkeit in blätterigen Krystallen von dem Schmelzpunkt 74°. Die Laurent'sche Lactaminsäure existirt demnach nicht. — *Succinyldimilchsäureäther*, $G_{14}H_{22}O_8 = (G_4H_4O_2)(G_3H_4O)_2(G_2H_5)_2O_4$, bildet sich beim Erhitzen von 1 Mol. Succinylchlorür mit etwas mehr als 2 Mol. milchs. Aethyl auf 100° und schliefsliches Entfernen des überschüssigen milchs. Aethyls in einem Luftstrom bei 170°. Die durch Auflösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Destillation gereinigte Verbindung ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, die sich nicht mit Wasser, aber in jedem Verhältnifs mit Aether mischt und zwischen 300 und 304° siedet. Die von Wurtz und Friedel (3) durch Erhitzen von neutralem bernsteins. Kali und Chlormilchsäureäther erhaltene Verbindung scheint, da der Siedepunkt niedriger gefunden wurde, nicht völlig rein gewesen zu sein. — Die von Strecker (4) durch Erhitzen von Benzoësäure mit Milchsäure erhaltene Benzoylmilchsäure bildet sich nach Wislicenus auch bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf getrocknete Milchsäure oder auf ein milchs. Salz, z. B. milchs. Kalk, zum Beweis, dafs dieselbe eine der Butyrylmilchsäure analoge Constitution hat, also als Milchsäure zu betrachten

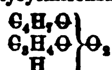
Milchsäure.

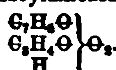
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 529; Zeitschr. Chem. 1865, 336; Bull. soc. chim. [2] IV, 275; Ann. ch. phys. [4] V, 476. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 298; f. 1863, 370. — (3) Jahresber. f. 1861, 378. — (4) Jahresber. f. 1854, 408.

Milchsäure. ist, in welcher das Alkoholwasserstoffatom durch Benzoyl vertreten ist.

Milchsäure | Butyrylmilchsäure | Benzoylmilchsäure







Beim Umkrystallisiren der Benzoylmilchsäure aus Wasser scheidet sich, neben den Krystallen, stets auch ölartige Säure ab, welche sich von der krystallisirten Säure, $C_{10}H_{10}\Theta_4$, nur dadurch unterscheidet, dafs sie mit der Formel $C_{10}H_{10}\Theta_4 + H_2\Theta$ ein Mol. Wasser enthält. Beim Kochen mit Wasser oder Kalilauge, so wie beim längeren Stehen an feuchter Luft zerfällt die ölartige Benzoylmilchsäure in Benzoësäure und Milchsäure; in trockener Luft geht sie sehr langsam in die krystallisirte Säure über. — *Benzoylmilchs. Aethyl*, $C_{12}H_{14}\Theta_4 = (C_7H_5\Theta)(C_3H_4\Theta)(C_2H_5)\Theta_2$, bildet sich beim einstündigen Erhitzen von Chlorbenzoyl mit milchs. Aethyl auf 100° (oder auch durch Behandlung von benzoylmilchs. Silber mit Jodäthyl) und fractionirte Destillation des Products. Es ist eine farblose, ölige, in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit von dem Siedepunkt 288°. Mit Wasser zerfällt es bei 150° in Milchsäure und benzoës. Aethyl. — *Benzoyllactamid*, $C_{10}H_{11}N\Theta_3$, bildet sich bei kalter Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf benzoylmilchs. Aethyl. Es krystallisirt in weifsen, sublimirbaren, nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löslichen Warzen von dem Schmelzpunkt 124°. Beim Kochen mit Kalilauge geht es in Milchsäure, Benzoësäure und Ammoniak über; mit alkoholischem Ammoniak verwandelt es sich, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig, beim Erhitzen rascher, in Benzamid und Lactamid.

A. Claus (1) fand unter den Producten der trockenen Destillation des milchs. Kalks neben Acrylsäure und Car-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 287; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 93; Chem. Centr. 1866, 78.

bolsäure ein widrig brenzlich riechendes, zwischen 75 und 210° siedendes Oel, aus dem sich durch fractionirte Destillation keine reine Verbindung gewinnen liefs.

Lactimid. J. Preu (1) hat gezeigt, dafs das Alanin in analoger Weise in Lactimid umgewandelt werden kann, wie das Leucin in Leucinimid (vgl. S. 366). Beim Erhitzen des Alanins in trockenem salzs. Gas auf 180 bis 200°, bis sich kein Wasser mehr bildet, erhält man eine braune, amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die nach der Behandlung mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol farblose Nadeln oder Blättchen von *Lactimid*, $\mathrm{C_3H_5NO} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_4O} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$, liefert. Es schmilzt bei 275°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, schmeckt bitter und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die Lösung löst weder Silberoxyd, noch wird sie durch salpeters. Silber oder Chlorzink gefällt. Die Ausbeute an Lactimid ist immer nur gering, da ein grofser Theil des Alanins in Kohlensäure und Aethylamin zersetzt wird.

Alanin. *Salpeters. Alanin*, $\mathrm{C_3H_7NO_2, NHO_3}$, krystallisirt nach J. Loschmidt (2) in dicken vierseitigen Säulen des monoklinometrischen Systems, mit dem Axenverhältnifs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,3546 : 1 : 2,8475 und dem spitzen Axenwinkel = 85°52′. Beobachtet wurde an den Krystallen die Combination der Flächen $\infty P \infty \,.\, 0P \,.\, +{}^1/_2 P\infty \,.\, +P \,.\, -{}^1/_2 P$, von welchen die zuletzt genannte nur sehr untergeordnet auftritt. Es ist $\infty P \infty : 0P = 94°8'$; $\infty P\infty : +P = 124°$; $+P : +P$ im basischen Hauptschnitt = 102°56′. Die glasglänzenden Krystalle werden an der Luft feucht; sie besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 372; Zeitschr. Chem. 1865, 442; J. pr. Chem. XCVI, 316; Chem. Centr. 1865, 708. — (2) Wien. acad. Ber. LI, (2. Abth.), 387; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 78; Instit. 1865, 312.

Leucinsäure (Leucin).

A. Kohler (1) zeigt, dafs bei der Darstellung des Leucins nach Limpricht's Angabe, durch Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Valeraldehyd-Ammoniak, zuerst das krystallinische salzs. Salz der von H. Strecker (2) untersuchten Base entsteht, welches beim längeren Kochen mit Salzsäure, ohne zu schmelzen, allmälig in Leucin und Ammoniak übergeht :



$$C_{18}H_{33}N_5 + 6\,H_2O = 3\,C_6H_{13}NO_2 + 2\,NH_3.$$

Nach der Entfernung der überschüssigen Salzsäure durch Verdampfen wird das Leucin durch Ammoniak gefällt; den Rest gewinnt man durch nochmaliges Verdampfen der Mutterlauge, Ausziehen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Mit Bleioxyd bildet das Leucin eine sehr schwer lösliche Verbindung, wefshalb die Entfernung des gebildeten Salmiaks durch Bleioxydhydrat unzweckmäfsig ist. Leucinlösungen geben, selbst im verdünnten Zustande, beim Kochen mit essigs. Kupferoxyd einen tief blauen krystallinischen Niederschlag von Leucinkupfer. — In trockenem salzs. Gas schmilzt das Leucin bei 210° und verwandelt sich dann bei 220 bis 230°, unter einem Gewichtsverlust von etwa 20 pC., in eine bräunliche krystallinische Masse von *Leucinimid*, (Leucinsäurenitril), $C_6H_{11}NO = \left.\begin{matrix}C_6H_{10}O\\H\end{matrix}\right\}N$. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist bildet dasselbe weifse feine Nadeln, welche ohne zu schmelzen in lockeren Flocken sublimiren. Aufser dem Leucinimid bildet sich secundär auch etwas Salmiak, sowie salzs. Amylamin.

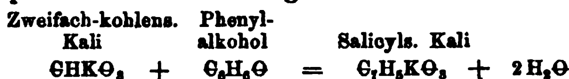
Glycerinsäure.

Glycerinsäure liefert, nach H. Wichelhaus (3), bei der Behandlung mit 3 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor (der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 367; Zeitschr. Chem. 1865, 441; J. pr. Chem. XCVI, 315; Chem. Centr. 1865, 685. — (2) Jahresber. f. 1864, 417. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 248; Zeitschr. Chem. 1865, 574; J. pr. Chem. XCVI, 418; Chem. Centr. 1865, 916; Instit. 1865, 390.

zur Erleichterung der Einwirkung der vorher mit Phosphoroxychlorür gemengten Säure nach und nach zugefügt wird) ein Chlorid, welches (nach dem Abdestilliren des meisten Phosphoroxychlorürs) durch Behandlung mit Alkohol in Chlorpropionsäureäther (Siedep. 150 bis 151°) übergeht. Das aus diesem erhaltene, warzenförmig krystallisirende Barytsalz hatte die Zusammensetzung des chlorpropions. Baryts, $C_3H_4ClBaO_2$. Dafs sich hierbei nicht das theoretisch zu erwartende Chlorid der Dichlorpropionsäure, C_3H_3O, Cl_3, bildet, erklärt sich vielleicht durch eine Rückwärtssubstitution von Chlor durch Wasserstoff, obwohl sie bis jetzt nur für die entsprechenden Jodverbindungen dargethan ist. Wichelhaus läfst es unentschieden, ob die so erhaltene Chlorpropionsäure identisch oder isomer mit der aus Milchsäure dargestellten ist. Die aus dem erwähnten Barytsalz abgeschiedene Säure war krystallisirbar, sehr flüchtig und schmolz bei 65°. Durch Behandeln mit Silberoxyd entstand daraus, unter theilweiser Reduction des Oxyds, ein der Formel $C_3H_5AgO_4$ entsprechendes Silbersalz. Glycerinsäure.

Nach E. Drechsel (1) bildet sich etwas Salicylsäure entsprechend der Gleichung : Salicylsäure.



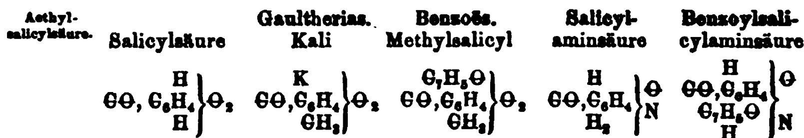
Zweifach-kohlens. Kali		Phenyl-alkohol		Salicyls. Kali		
$CHKO_3$	+	C_6H_6O	=	$C_7H_5KO_3$	+	$2H_2O$

wenn man Phenylalkohol mit zweifach-kohlens. Kali und wenig Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr einige Tage auf 160° erhitzt.

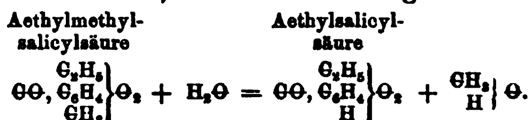
K. Kraut (2) entwickelt die Gründe, welche dafür sprechen, dafs die Salicylsäure eine der Glycol- oder Milchsäure analoge Constitution habe und demnach zwei ungleichwerthige Wasserstoffatome enthalte, wie diefs durch die nachstehenden Formeln ausgedrückt wird : Aethylsalicylsäure.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 580; Chem. Centr. 1866, 319. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 585.

Aethyl-salicylsäure.



Benzoës. Methylsalicyl zerfällt beim Erhitzen mit Weingeist und Barythydrat in benzoës. Aethyl und salicyls. Baryt, ohne Bildung von benzoylsalicyls. Baryt; eben so erzeugt Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur damit Salicylaminsäure (Salicylamid) und Benzamid. Die Salicylaminsäure spaltet sich mit concentrirter wässeriger Salzsäure bei 200° in Ammoniak und Salicylsäure, während eine wahre Aminsäure, wie Benzaminsäure z. B., sich mit der Salzsäure verbindet. Trägt man in warmes Gaultheriaöl allmälig 1 Aeq. Natrium ein oder versetzt man ein Gemenge von concentrirter Natronlauge und Kochsalzlösung mit Gaultheriaöl, so wird gaultherias. Natron gebildet, welches mit Jodäthyl oder Jodmethyl in die Cahours'schen Salicylsäureäther (1) übergeht. Kocht man den so gebildeten Aethylmethylsalicylsäureäther mit Kalilauge, so bildet sich, nach der Gleichung :



neben Methylalkohol die wahre *Aethylsalicylsäure*. Sie ist ölartig, reagirt stark sauer, bildet ein krystallisirbares Ammoniaksalz und siedet bei etwa 300°, unter theilweisem Zerfallen in Phenetol und Kohlensäure. — C. Graebe (2) theilt ebenfalls mit, dafs aus der Auflösung des Cahours'schen Methyläthers der Methylsalicylsäure in Kali, durch Salzsäure nicht Salicylsäure, sondern eine neue, in Tafeln krystallisirbare und bei 99° schmelzende Säure, die Methyl-

(1) Jahresber. f. 1854, 424. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 124; Chem. Centr. 1865, 1024; Bull. soc. chim. [2] V, 452.

salicylsäure oder *Methoxysalylsäure*, $\mathrm{C_8H_8\Theta_3}$, abgeschieden werde. Der Aethyläther der Methylsalicylsäure liefere in analoger Weise die *Aethoxysalylsäure*, welche von Kraut (vgl. oben) als die wahre Aethylsalicylsäure bezeichnet wird.

Al. Saytzeff (1) hat die Diamidosalicylsäure und einige ihrer Verbindungen untersucht. Man erhält dieselbe am besten durch Einwirkung von Jodphosphor auf das nach Cahours' (2) Angabe bereitete dinitrosalicyls. Methyl, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol von gleichseitig gebildetem trinitrosalicyls. Methyl und Dinitranisol befreit ist. Versetzt man ein Gemenge von Jodphosphor und wenig Wasser allmälig mit je 4 bis 5 Grm. dinitrosalicyls. Methyl, so lange sich dieses beim Erwärmen noch löst, so liefert die in der Siedehitze durch Phosphor entfärbte und vom amorphen Phosphor abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen eine Krystallmasse von Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure. Zersetzt man diese in alkoholischer Lösung durch nicht überschüssiges kohlens. Natron, so scheidet sich die rasch abzufiltrirende und mit alkoholhaltigem Wasser zu waschende *Diamidosalicylsäure*, $\mathrm{C_7H_8N_2\Theta_3}$, in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln ab. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, aber leichtlöslich in heifsem Wasser und in verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure. Die Lösungen zersetzen sich leicht an der Luft, so dafs selbst beim Umkrystallisiren aus Wasser die Säure sich färbt. Mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure färbt sich die wässerige Lösung braunroth und läfst nach einiger Zeit schwarze Flocken fallen. Die Bildung der Säure entspricht der Gleichung :

Diamidosalicyl.


Dinitrosalicyls. Methyl — Diamidosalicylsäure

$$\mathrm{C_7H_3(N\Theta_2)_2(CH_3)\Theta_3 + 18\,HJ = C_7H_4(H_2N)_2\Theta_3 + CH_3J + 4\,H_2\Theta + 12\,J.}$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 321; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 341; J. pr. Chem. XCVI, 357; Chem. Centr. 1865, 348; Bull. soc. chim. [2] III, 244. — (2) Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$ 676.

Diamidosalicylsäure.

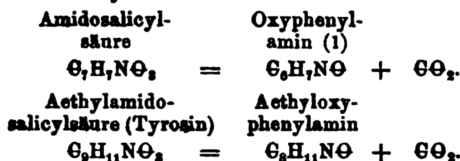
Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure, $G_7H_8N_2\Theta_3$, 2 HJ + $1^1/_2$ $H_2\Theta$, wird auf dem oben angegebenen Wege oder durch Auflösen der Säure in Jodwasserstoffsäure erhalten. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser wie in Alkohol, beständiger bei Gegenwart von freiem Jodwasserstoff als in neutraler Lösung und krystallisirt in schwach gelblich gefärbten rhombischen Tafeln. Durch kohlens. Natron, essigs. Natron oder Schwefelammonium wird die Lösung unter Abscheidung von Diamidosalicylsäure zersetzt. — *Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure*, $G_7H_8N_2\Theta_3$, 2 HCl, krystallisirt in quadratischen Prismen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen und mit Platinchlorid schwarze Flocken aber kein Doppelsalz bilden. — *Schwefelsäure-Diamidosalicylsäure*, $G_7H_8N_2\Theta_3$, $SH_2\Theta_4$ + $H_2\Theta$, scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Jodwasserstoffverbindung mit Schwefelsäure in sternförmig gruppirten, quadratischen Prismen aus, welche nur schwer in Wasser und kaum in Alkohol löslich sind. Die Salpetersäure-Verbindung ist nur in schwarzen Krystallaggregaten zu erhalten. — Versuche, aus der Diamidosalicylsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure eine Tetrazosalicylsäure und daraus durch Einwirkung von Wasser Dioxysalicylsäure (Gallussäure) zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Tyrosin.

R. Schmitt und O. Nasse (1) haben versucht, das Tyrosin, welches sich auch nach seinem Verhalten als ein Derivat der Salicylsäure betrachten läfst, durch Einwirkung von Jodsalicylsäure auf Aethylamin, oder von Amidosalicylsäure auf Jodäthyl darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang es durch Zersetzung des Tyrosins in höherer Temperatur ein als *Aethyloxyphenylamin* bezeichnetes Spaltungsproduct zu erhalten, dessen Bildung und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 211; Zeitschr. Chem. 1865, 239; J. pr. Chem. XCVI, 189; Chem. Centr. 1865, 346; Bull. soc. chim. [2] IV, 398.

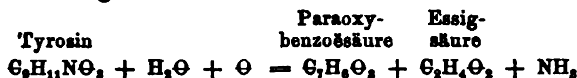
Zusammensetzung dafür spricht, daſs das Tyrosin als Aethylamidosalicylsäure zu betrachten ist : Tyrosin.



Amidosalicylsäure		Oxyphenylamin (1)		
$C_7H_7NO_3$	=	C_6H_7NO	+	CO_2.
Aethylamidosalicylsäure (Tyrosin)		Aethyloxyphenylamin		
$C_9H_{11}NO_3$	=	$C_8H_{11}NO$	+	CO_2.

Beim Erhitzen gröſserer Mengen von (mit Bimsstein gemengtem) Tyrosin erhält man, wie auch Städeler angiebt, neben kohlens. Ammoniak ein öliges, stark nach Phenylalkohol riechendes Destillat. Erhitzt man aber sehr kleine Quantitäten in dünnwandigen Probirröhren auf etwa 270°, so gelingt es, ein weiſses, in kaltem Wasser schwer lösliches, alkalisch reagirendes Sublimat (Aethyloxyphenylamin) zu erhalten, dessen Verbindung mit Säuren krystallisirbar sind. Das salzs. Salz, $C_8H_{11}NO, HCl$, ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol und krystallisirt in langen Nadeln; auch das Platinsalz ist krystallisirbar.

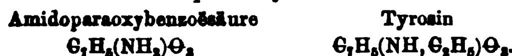
L. Barth (2) hat dagegen gezeigt, daſs das Tyrosin, sofern es durch Schmelzen mit Kalihydrat entsprechend der Gleichung :



Tyrosin; Paraoxybenzoësäure; Essigsäure

$$C_9H_{11}NO_3 + H_2O + O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2 + NH_3$$

neben Essigsäure Paraoxybenzoësäure liefert, als das Aethylderivat der Amidoparaoxybenzoësäure zu betrachten ist :



Amidoparaoxybenzoësäure	Tyrosin
$C_7H_5(NH_2)O_3$	$C_7H_5(NH, C_2H_5)O_3$.

Schmilzt man Tyrosin mit 4 Th. Kalihydrat bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und das Schäumen nachläſst, übersättigt dann mit Schwefelsäure und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether, so nimmt dieser Paraoxyben-

(1) Jahresber. f. 1864, 428. — (2) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 162; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 110; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 108; Zeitschr. Chem. 1865, 608; Chem. Centr. 1865, 1029; Ann. ch. phys. [4] VI, 487; Bull. soc. chim. [2] V, 307.

zoësäure, $C_7H_6O_3 + H_2O$, auf, welche beim Umkrystallisiren aus Wasser in langen Prismen anschiefst. Sie bildet neutrale Salze von der Formel $C_7H_4R_2O_3$ und zeigt, in Schwefelsäure gelöst, mit Eisenoxydsalzen die rothe Färbung, wie die Tyrosinschwefelsäure.

Hydrazosalicylige Säure.

Nitrosalicylige Säure wird, nach G. Brigel (1), in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam entsprechend der Gleichung :

Nitrosalicylige Säure — Hydrazosalicylige Säure



$$C_7H_5(NO_2)O_2 + 4Na + H = C_7H_6NO_2 + 2Na_2O$$

zu hydrazosalicyliger Säure reducirt, welche aus der heifsen Lösung, nach beendigter Einwirkung, durch verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure als feines, nach dem Trocknen rothbraunes Pulver abgeschieden wird. Es ist fast unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform; Ammoniak löst es mit dunkelrothbrauner Farbe, und salpeters. Silber giebt in dieser Lösung einen braunen Niederschlag, der in der Wärme unter Bildung eines Silberspiegels reducirt wird. Salze der hydrazosalicyligen Säure lassen sich nicht darstellen.

Hydrosalicylamid.

Hydrosalicylamid verwandelt sich, nach A. Reinecke und F. Beilstein (2), beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure und Blausäure nach der Gleichung :

Hydrosalicylamid — Hydrocyansalid



$$C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl$$

in Salmiak und in einen neuen, dem Hydrocyanaldin analogen und defshalb als *gelbes Hydrocyansalid* bezeichneten Körper. Man erhält dasselbe rein, wenn man das in der Wärme flüssige, beim Erkalten erstarrende Product nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol aus einer grofsen Menge des letzteren umkrystallisirt. Es bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 168; Zeitschr. Chem. 1865, 540; J. pr. Chem. XCVI, 380; Chem. Centr. 1865, 711; Ann. ch. phys. [4] VI, 475; Bull. soc. chim. [2] V, 280. — (2) In der S. 339 angeführten Abhandlung.

orangegelbe, verfilzte Krystallnadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{16}N_2O_3$ entspricht. Es ist indifferent, sehr beständig, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist und durch siedende Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in harzartige Producte zersetzbar. Beim mehrtägigen Sieden mit Weingeist verwandelt es sich allmälig in braune glänzende Nadeln des *braunen Hydrocyansalids*, welches sich von der gelben Verbindung nur durch die Krystallform und die gröfsere Löslichkeit in Weingeist unterscheidet. — Das Hydrocyansalid entsteht indessen, neben Cyanammonium und dessen Zersetzungsproducten, auch schon bei der Einwirkung des Hydrosalicylamids auf Blausäure allein.

A. Naquet (1) untersuchte die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Thymotinsäure, $C_{11}H_{14}O_3$ (2), in der Hoffnung, aus der etwa resultirenden Chlorverbindung eine sauerstoffärmere, der Benzoësäure homologe Säure gewinnen zu können. Die Umsetzung erfolgt indessen in der Art, dafs die Thymotinsäure unter Verlust der Elemente des Wassers in einen chlorfreien, *Thymotid* genannten Körper übergeht, entsprechend der Gleichung : Thymotinsäure.



Thymotinsäure / Thymotid

$$C_{11}H_{14}O_3 + PCl_5 = PCl_3O + 2HCl + C_{11}H_{12}O_2.$$

Erwärmt man das schon in der Kälte auf einander einwirkende Gemenge von 1 Mol. thymotins. Natron und 2 Mol. Phosphorsuperchlorid schliefslich auf 200° so bleibt, indem nur Salzsäure und Phosphoroxychlorür entweicht, eine teigige Masse, welche nach der Entfernung des Phosphoroxychlorürs durch Wasser sich völlig in Aether löst.

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 92; Compt. rend. LXI, 172, 216; Instit. 1865, 252; Zeitschr. Chem. 1865, 642; J. pr. Chem. XCVI, 366; Chem. Centr. 1865, 849. — Naquet beschrieb Anfangs (Compt. rend. LX, 565; Chem. Centr. 1865, 328) die Thymotinsäure unter dem Namen Thymicylsäure, erkannte aber später selbst (Compt. rend. LX, 663; Chem. Centr. 1865, 895) die Identität derselben mit der Säure von Kolbe und Lautemann. — (2) Jahresber. f. 1860, 292.

Thymotinsäure. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen chlorfreien, gummiartigen Rückstand, der an siedendes Wasser eine Eisenoxydsalze weifs fällende Säure (wahrscheinlich Thymotinphosphorsäure) und dann an verdünnte Kalilauge Thymotinsäure abgiebt. Der hierbei ungelöst bleibende Theil besteht aus Thymotid, $C_{11}H_{12}O_2$, und einem gelblichen Harz, welches annähernd dieselbe Zusammensetzung hat wie das Thymotid. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in meist mikroscopischen, weifsen Nadeln, die bei 187° schmelzen, in heifser Kalilauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° keine Veränderung erleiden, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat ohne Gasentwickelung in Thymotinsäure übergehen. Beim Erhitzen von Thymotinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure auf 200° bildet sich ebenfalls Thymotid.

Oxalsäure. J. Loschmidt (1) hat die Krystallformen der folgenden Oxalsäureverbindungen bestimmt. *Wasserfreie Oxalsäure*, $C_2H_2O_4$, krystallisirt aus einer Lösung der entwässerten Säure in erwärmter sehr concentrirter Salpetersäure bei der Abkühlung in glänzenden an der Luft trübe werdenden Octaëdern des rhombischen Systems, von der Combination $P . \infty \breve{P} \infty$. Annähernde Messungen ergaben die Neigungen von P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 119°20′; im makrodiagonalen = 109°; im basischen = 101°4′, entsprechend dem Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,869 : 1 : 0,791 (2). Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty \bar{P} \infty$. — *Saures oxals. Natron*, $C_2HNaO_4 + H_2O$, krystallisirt in monoklinometrischen, meistens hemiëdrisch ausgebildeten sechsseitigen tafelförmigen Prismen von der Combination $(\infty P \infty) . 0P . \infty P . (\infty P\, ^7/_3) . -P\, ^7/_3$, mit den Neigungen von $(\infty P \infty) : (\infty P\, ^7/_3) = 129°24′$; $0P : (\infty P\, ^7/_3) =$

(1) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 7, 384; im Ausz. Wien. acad. Anzeiger 1865, 3, 73; Instit. 1865, 312. — (2) In den Wiener acad. Ber. findet sich durch einen Druckfehler das unrichtige Axenverhältnifs 0,868 : 1 : 0,897.

101°24'; (∞P∞) : —P$^7/_8$ = 117°56' und dem spitzen Axenwinkel = 75°11'. Für die Grundform ergiebt sich hieraus das Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,36514 : 1 : 0,88998. Die Krystalle sind sehr vollkommen nach ∞P spaltbar. *Saurer oxals. Baryt*, $C_2HBaO_4 + H_2O$, bildet diamantglänzende monoklinometrische Prismen ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit, mit dem Axenverhältnifs der Grundform = a (Klinodiagonale) : b : c = 2,6972 : 1 : 2,0794 (1). Beobachtet wurde die Combination ∞P∞ . 0P . ∞P . +P . +P∞, und die Neigung von ∞P∞ : 0P = 116°6'; ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 44°52'; +P : +P = 51°20' und der schiefe Axenwinkel = 63°54'. *Oxals. Methyl*, $C_4H_6O_4$, bildet monoklinometrische, durch Vorherrschen des Klinopinakoïdes meist tafelförmig ausgebildete Prismen mit dem Axenverhältnifs der Grundform a : b : c = 0,332 : 1 : 0,52258 und dem spitzen Axenwinkel = 76°38'. Es wurde beobachtet die Combination ∞P . (∞P∞) . (∞P2) . (P∞) . (2P∞) und die Neigungen von ∞P : ∞P = 144°12'; (P∞) : (P∞) = 126°6'; ∞P : (P∞) = 109°36'. Die Krystalle sind faserig und der Hauptaxe parallel rissig; sie zeigen vollkommene Spaltbarkeit nach (∞P∞). *Saures oxals. Trimethylamin*, $C_3H_9N, C_2H_2O_4$, bildet perlmutterglänzende dünne und biegsame rectanguläre Blättchen des rhombischen Systems mit den Flächen ∞$\bar{P}$∞ . ∞$\breve{P}$∞ . 0P . $\breve{P}$∞ und den Neigungen von $\breve{P}$∞ : $\breve{P}$∞ an der Hauptaxe = 137°12'; ∞$\breve{P}$∞ : $\breve{P}$∞ = 111°46'; 0P : $\breve{P}$∞ = 158°16'. Verhältnifs der Makrodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 0,3919. Die Krystalle sind nach ∞$\bar{P}$∞ spaltbar. *Neutrales oxals. Aethylamin*, $2 C_2H_7N, C_2H_2O_4$, krystallisirt im monoklinometrischen System. Die Krystalle zeigen die Combination 0P . ∞P . +P∞ . −$^1/_2$P; sie haben gewöhnlich octaëderähnliche Form und gehen durch

Oxalsäure.

(1) In dem Wiener acad. Anzeiger findet sich das Verhältnifs 2,697 : 1 : 2,285.

Oxalsäure. Vorherrschen von 0P häufig in dreiseitige Tafeln über. Neigungen von ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 76°4′; ∞P : 0P = 106°14′; 0P : +P∞ = 115°12′. Der spitze Axenwinkel ist = 63°1′, das Axenverhältniſs der Grundform = a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,4345 : 1 : 1,6432. *Saures oxals. Aethylamin*, C_2H_7N, $C_2H_2O_4$, krystallisirt in perlmutterglänzenden rectangulären Blättchen des rhombischen Systems mit den, theilweise hemiëdrisch auftretenden Flächen $\infty\breve{P}\infty$. ∞P . $\infty\bar{P}3$. $\breve{P}\infty$. ²/₃P, und den Neigungen von $\infty\breve{P}\infty$: ∞P = 118°56′; $\breve{P}\infty$: $\infty\breve{P}\infty$ = 107°30′, woraus sich für die Grundform das Axenverhältniſs a (Brachydiagonale) : b : c = 0,55279 : 1 : 0,31530 ergiebt. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty\breve{P}\infty$. *Saures oxals. Triäthylamin*, $C_6H_{15}N$, $C_2H_2O_4$, scheint mit dem sauren Aethylaminsalz isomorph zu sein. An den rectangulären Blättchen wurden die Flächen $\infty\breve{P}\infty$. 0P und ∞P, und die Neigung von $\infty\breve{P}\infty$: ∞P = 119°36′ beobachtet. Verhältniſs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale = 0,56808 : 1. Die Krystalle sind nach $\infty\breve{P}\infty$ vollkommen spaltbar. *Oxals. Harnstoff*, $2\,CH_4N_2O$, $C_2H_2O_4$, krystallisirt in monoklinometrischen, gewöhnlich tafelförmig ausgebildeten Prismen von der Combination (∞P∞) . 0P . ∞P . (∞P2) . (P∞) . +P . +2P∞. Neigungen von (∞P∞) : ∞P = 119°12′; 0P : +2P∞ = 119°4′; ∞P : +2P∞ = 134°16′, woraus sich für die Grundform das Axenverhältniſs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,56415 : 1 : 0,41062 ergiebt. Der spitze Axenwinkel ist = 82°10′. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach +2P∞. *Oxals. Glycocoll*, $2\,C_2H_5NO_2$, $C_2H_2O_4$, bildet vierseitige monoklinometrische Prismen von der Combination ∞P . 0P, zuweilen mit den untergeordneten Flächen ∞P∞ . (∞P2) . —P. Es ist die Neigung von ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 84°56′; ∞P : 0P = 102°4′; —P : 0P = 150°55′ entsprechend dem Axenverhältniſs a : b : c = 1,149 : 1 : 0,501; der spitze Axen-

winkel ist = 71°58'. Die glasglänzenden Krystalle sind auf den Flächen ∞P der Hauptaxe parallel gestreift, und nach 0P unvollkommen spaltbar. — Loschmidt giebt noch eine vergleichende Zusammenstellung der oben beschriebenen mit anderen bezüglich ihrer Krystallformen bereits untersuchten Oxalsäuresalzen und -derivaten und zieht den Schlufs, dafs die chemisch am nächsten verwandten einander zwar häufig auch krystallographisch sehr nahe stehen, eben so oft aber auch auffallende Verschiedenheiten zeigen. Oxalsäure.

Ein der Formel $Ɛ_2Sr_2Θ_4$, 2 SrCl + 6 $H_2Θ$ entsprechendes rhombisches Doppelsalz von oxals. Strontian mit Chlorstrontium bildet sich, nach G. Rainey (1), bei längerer Berührung einer vollkommen gesättigten Lösung von Chlorstrontium mit ausgewaschenem, noch feuchtem oxals. Strontian. Es verliert bei 100° nur $^2/_3$ des Wassergehaltes, löst sich nur wenig in der Flüssigkeit, in welcher es sich gebildet hat, wird durch Alkohol nicht verändert, zerfällt aber mit Wasser in seine näheren Bestandtheile. Uebergiefst man die Krystalle dieses Salzes mit dem 2 bis 3fachen Gewicht einer gesättigten Lösung von Chlorstrontium und fügt dann nach und nach, in Zwischenräumen von 2 bis 3 Stunden, eine mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnte Chlorstrontiumlösung zu, so verschwinden die rhombischen Krystalle und es entsteht ein prismatisches Doppelsalz, welches der Formel 3 $Ɛ_2Sr_2Θ_4$, 2 SrCl + 16 $H_2Θ$ entspricht. Dieses letztere Salz bildet sich auch, wenn die rhombischen Krystalle längere Zeit in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrt werden. Es verliert bei 100° $^3/_4$ des Wassergehaltes und wird durch viel Wasser ebenfalls zersetzt. In analoger Weise bildet sich auch das, schon von Fritzsche (2) beschriebene Doppelsalz von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 144; Chem. News IX, 183. — (2) Jahresber. f. 1864, 372.

oxals. Kalk mit Chlorcalcium, $C_2Ca_2O_4, 2CaCl + 7H_2O$, sowie von oxals. Magnesia mit Chlormagnesium oder von oxals. Baryt mit Chlorbaryum.

Aus den Aethern der Oxalsäure durch Zink u. s. w. entstehende Säuren.

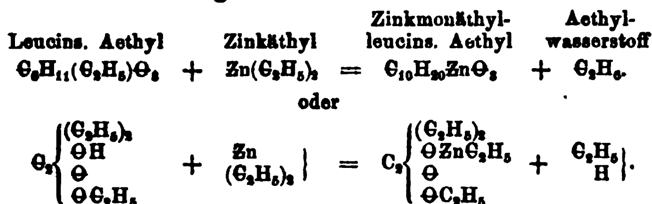
E. Frankland und B. F. Duppa (1) untersuchten, im Anschluſs an die frühere Mittheilung (2) auch die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxals. Methyl. Erwärmt man 2 At. Jodäthyl und 1 At. oxals. Methyl mit überschüssigem (am besten schon bei einer früheren Operation verwendeten) Zink während 96 Stunden auf 30 bis 50° (bis die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt) und vermischt alsdann das Product allmälig mit 3 Vol. Wasser, so bildet sich unter Aufbrausen eine reichliche Menge von Zinkoxyd und oxals. Zink und bei der Destillation geht (neben Alkohol und unverändertem Jodäthyl) ein durch Wasser abscheidbarer ätherartiger Körper über, der nach der Rectification die Zusammensetzung des *leucins. Methyls*, $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}(CH_3)O_3$, hat. Es ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,9896 bei 16°,5, dem Siedepunkt 165° und der Dampfdichte 5,03 (gef. 4,84); es ist nur wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether und durch Alkalien schon in der Kälte in Methylalkohol und in leucins. Salz zersetzbar. Das in dieser Weise gewonnene Barytsalz, $C_6H_{11}BaO_3$, ist krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die daraus abgeschiedene *Leucinsäure* oder *Diäthoxalsäure*, $C_6H_{12}O_3$, bildet beim Verdampfen im leeren Raum gut ausgebildete Krystalle; sie ist fast geruchlos, fettig anzufühlen, leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, sublimirt schon bei 50° und schmilzt bei 74°,5. Das Silbersalz, $C_6H_{11}AgO_3$, krystallisirt im leeren Raum in glänzenden seideartigen Fasern, welche bei 100° sich kaum verändern; das Silbersalz der durch

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 17; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 25; Zeitschr. Chem. 1865; 482. — (2) Jahresber. f. 1864, 372.

Aus den Aethern der Oxalsäure durch Zink u. s. w. entstehende Säuren.

Einwirkung von Zinkäthyl auf oxals. Aethyl entstehenden Leucinsäure (1) bildet dagegen wasserhaltige, bei 100° leicht mifsfarbig werdende Nadeln.

Beim Vermischen von Zinkäthyl mit gut abgekühltem leucins. Aethyl entwickelt sich, nach Frankland und Duppa (2), unter Zischen eine reichliche Menge von Aethylwasserstoff, indem sich eine weifse zähe Masse bildet, welche auf Zusatz von Wasser unter Aufbrausen in Zinkoxydhydrat und in die ursprüngliche Menge von leucins. Aethyl zerfällt. Die Bildung der weifsen Masse, des *zinkmonäthylleucins. Aethyls*, $\mathrm{C_{10}H_{20}ZnO_3}$, entspricht der Gleichung :

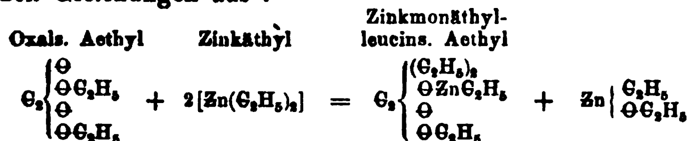


$$\underset{\text{Leucins. Aethyl}}{\mathrm{C_6H_{11}(C_2H_5)O_3}} + \underset{\text{Zinkäthyl}}{\mathrm{Zn(C_2H_5)_2}} = \underset{\text{Zinkmonäthylleucins. Aethyl}}{\mathrm{C_{10}H_{20}ZnO_3}} + \underset{\text{Aethylwasserstoff}}{\mathrm{C_2H_6}}.$$

oder

$$\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Zn}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2}\end{matrix}\right\} = \mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{OZnC_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}.$$

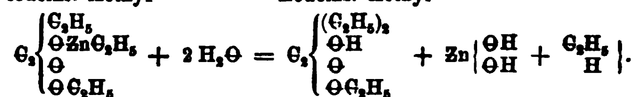
Das zinkmonäthylleucins. Aethyl ist eine farblose, amorphe, in Aether lösliche Masse, die leicht Sauerstoff aufnimmt und, wie oben erwähnt, mit Wasser unter Entwickelung von Aethylwasserstoff wieder in leucins. Aethyl und Zinkoxydhydrat zerfällt. Mit Jod verbindet es sich leicht in ätherischer Lösung unter Bildung von Jodäthyl und zinkleucins. Aethyl, welche beide letzteren Körper ein gummiartiges, nicht trennbares Gemenge bilden. Die Entstehung des leucins. Aethyls aus Zinkäthyl und oxals. Aethyl drücken Frankland und Duppa nun durch die folgenden Gleichungen aus :



$$\underset{\text{Oxals. Aethyl}}{\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}} + \underset{\text{Zinkäthyl}}{2[\mathrm{Zn(C_2H_5)_2}]} = \underset{\text{Zinkmonäthylleucins. Aethyl}}{\mathrm{C_2}\begin{cases}\mathrm{(C_2H_5)_2}\\ \mathrm{OZnC_2H_5}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}} + \mathrm{Zn}\begin{cases}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{cases}$$

(1) Jahresber. f. 1863, 375. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 79; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 29; Zeitschr. Chem. 1865, 568. — Vgl. Jahresber. f. 1863, 376.

Aus den Aethern der Oxalsäure durch Zink u. s. w. entstehende Säuren.



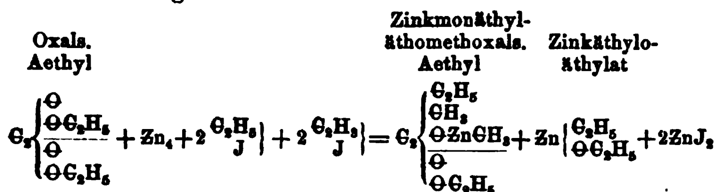
Leucins. Amyl, $C_{11}H_{22}O_3 = C_6H_{11}(C_5H_{11})O_3$, bildet sich, nach Frankland und Duppa (1), bei mehrtägiger Digestion von oxals. Amyl und Jodäthyl mit granulirtem Zink und Destillation des Products mit Wasser. Es ist nach der Abscheidung des Amylalkohols durch wiederholte Rectification eine farblose, angenehm amylartig riechende, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,93227 bei 13°, dem constanten Siedepunkt 225° und der Dampfdichte 6,97 (gef. 6,74). Durch Alkalien oder Barytwasser wird es mit Leichtigkeit in Amylalkohol und in leucins. Salz zersetzt. — Ein Gemisch von oxals. Amyl und Jodamyl wird durch Zink ebenfalls angegriffen. Unter Entwickelung von Amylwasserstoff und Amylen bildet sich eine gummiartige Masse, aus welcher durch Destillation mit Wasser eine ölartige Flüssigkeit erhalten wird, die wahrscheinlich aus den Amyläthern der Säuren besteht, deren Aethyläther (wie S. 382 angegeben ist) aus oxals. Aethyl und Jodamyl sich bilden.

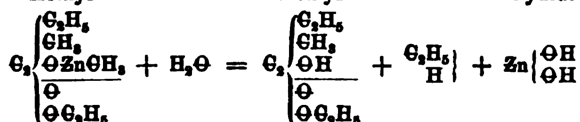
Beim mehrtägigen Erwärmen einer Mischung von 1 Aeq. oxals. Aethyl, 1 Aeq. Jodmethyl und 1 Aeq. Jodäthyl mit granulirtem Zink auf 30 bis 40°, bis die oben aufschwimmende ölartige Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und Destillation des mit Wasser vermischten Products im Oelbad erhält man, nach Frankland und Duppa (2), neben wenig unangegriffenem Jodäthyl und Jodmethyl, ein homogenes Destillat,

(1) Lond. R. Soc. Proc.. XIV, 197. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 83; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 36; Zeitschr. Chem. 1865, 488; Chem. Centr. 1865, 721.

welches aus Wasser, Aethyl- und Methylalkohol und einer ätherartigen Verbindung besteht. Letztere, das *äthomethoxals. Aethyl*, $C_7H_{14}O_3 = C_2(C_2H_5)_2(CH_3)HO_3$, wird durch Schütteln des Destillats mit viel Aether und nachherige Rectification abgeschieden. Die Bildung erklärt sich aus den Gleichungen:

Aus den Aethern der Oxalsäure durch Zink u. s. w. entstehende Säuren.





Eine nicht unbeträchtliche Menge des Aethers scheint durch das Zinkoxydhydrat zersetzt zu werden, sofern aus dem Rückstand von der Destillation das Zinksalz der neu entstandenen Säure sich gewinnen läfst. Das äthomethoxals. Aethyl ist eine durchdringend ätherartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,9768 bei 13°, dem Siedep. 165°,5 und der Dampfdichte 5,04 (gef. 4,98). Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich durch wässerige Alkalien oder Baryt unter Bildung von Alkohol und eines Salzes der Aethomethoxalsäure. Das so erhaltene Barytsalz, $C_2(C_2H_5)(CH_3)HBaO_3$, krystallisirt als leichtlösliche strahlige Masse. Die daraus durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen im leeren Raum gewonnene *Aethomethoxalsäure*, $C_5H_{10}O_3 = C_2(C_2H_5)(CH_3)H_2O_3$, ist weifs, krystallinisch, leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich. Sie schmilzt bei 63°, sublimirt leicht bei 100°, reagirt stark sauer und zersetzt

Aus den Aethern der Oxalsäure durch Zink u. s. w. entstehende Säuren.

die kohlens. Salze. Das Silbersalz, $C_5H_9Ag\Theta_3$, ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in warzigen Massen.

Eine Mischung von oxals. Aethyl und Jodamyl in äquivalenten Verhältnissen verwandelt sich, nach Frankland und Duppa (1), bei der Digestion mit granulirtem Zink unter Entwickelung von Amylwasserstoff und Amylen in eine halbfeste Masse, welche durch Behandlung mit Wasser unter Bildung einer neuen Menge von Amylwasserstoff zerlegt wird. Bei der nun folgenden Destillation erhält man eine ätherische Flüssigkeit, welche durch Fractionirung, aufser zuerst übergehendem Amylalkohol und Jodamyl, bei den angegebenen Siedepunkten die nachstehenden Aetherarten liefert :

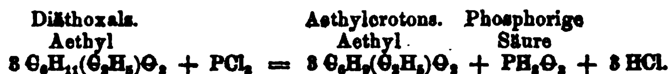
Amylhydroxals. Aethyl	Aethylamylhydroxals. Aethyl	Diamyloxals. Aethyl
Siedep. 203°	224-225°.	262°
$C_9H_{18}\Theta_3$	$C_{11}H_{22}\Theta_3$	$C_{14}H_{28}\Theta_3$
$C_2\left\{\begin{array}{l} C_5H_{11} \\ H \\ \Theta H \\ \Theta \\ \Theta C_2H_5 \end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l} C_5H_{11} \\ H \\ \Theta C_2H_5 \\ \Theta \\ \Theta C_2H_5 \end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l} (C_5H_{11})_2 \\ \Theta H \\ \Theta \\ \Theta C_2H_5 \end{array}\right.$

Das *amylhydroxals. Aethyl*, $C_9H_{18}\Theta_3$, ist eine schwach strohgelb gefärbte, etwas ölartige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, brennendem Geschmack und dem spec. Gew. 0,9449 bei 13°. Es siedet bei 203° und hat die Dampfdichte 6,0 (gef. 5,47). — Das *äthylamylhydroxals. Aethyl*, $C_{11}H_{22}\Theta_3$, ist ebenfalls ein gelbliches, aromatisch und amylartig riechendes Oel von dem spec. Gew. 0,9399 bei 13°, dem Siedepunkt 224 bis 225° und der Dampfdichte 6,92 (gef. 6,29). — Das *diamyloxals. Aethyl*, $C_{14}H_{28}\Theta_3$, ist den vorhergehenden Aetherarten ähnlich, aber dickflüssiger. Es hat das spec. Gew. 0,9137 bei 13°, den Siedepunkt 262° und die Dampfdichte 8,4 (gef. 5,9). — Die *Amylhydroxalsäure*, $C_7H_{14}\Theta_3$, wurde aus dem krystallinischen Barytsalz, $C_7H_{13}Ba\Theta_3$, als dickes, nicht krystalli-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 191.

sirbares Oel, aus dem Zinksalz dagegen in perlmutterglänzenden, bei 60°,5 schmelzbaren Schuppen erhalten. — Die *Aethylamylhydroxalsäure* ist ebenfalls ein dickes, nach und nach krystallinisch werdendes Oel; untersucht wurden das Silbersalz, $\mathrm{C_9H_{17}AgO_3}$, und das Barytsalz, $\mathrm{C_9H_{17}BaO_3}$. — *Diamyloxals. Baryt*, $\mathrm{C_{12}H_{23}BaO_3}$, krystallisirt in feinen elastischen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln und die daraus abgeschiedene *Diamyloxalsäure*, $\mathrm{C_{12}H_{24}O_3}$, in seideglänzenden Fasern, welche bei 122° schmelzen, in höherer Temperatur sublimiren und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen.

Frankland und Duppa haben ferner in einer Abhandlung „über die Umwandlung der Säuren aus der Milchsäure-Reihe in die der Acrylsäure-Reihe“ (1) eine Anzahl von Säuren und deren Aether beschrieben, welche aus der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf die vorstehend beschriebenen Aetherarten, namentlich auf leucins., äthomethoxals. und dimethoxals. Aethyl hervorgehen. — Beim allmäligen Zusatz von Dreifach-Chlorphosphor zu leucins. Aethyl (jetzt auch diäthoxals. Aethyl genannt) entwickelt sich eine reichliche Menge von Salzsäure, aber die Einwirkung ist erst nach mehrstündigem Sieden in einem Destillationsapparat mit aufwärts steigendem Kühlrohr beendet. Destillirt man nun zur Trockne, so scheidet das Destillat beim Vermischen mit Wasser ein ätherartiges Product ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron zwischen 162 und 168° siedet. Es besteht aus *äthylcrotons. Aethyl*, $\mathrm{C_8H_{14}O_2}$, dessen Bildung sich aus der nachstehenden Gleichung erklärt : Aethyl- und Methylcrotonsäure.


Diäthoxals. Aethyl — Aethylcrotons. Aethyl — Phosphorige Säure

$$3\ \mathrm{C_6H_{11}(C_2H_5)O_3} + \mathrm{PCl_3} = 3\ \mathrm{C_6H_9(C_2H_5)O_2} + \mathrm{PH_3O_3} + 3\ \mathrm{HCl}$$

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 133; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 1; Zeitschr. Chem. 1865, 484; J. pr. Chem. XCVII, 228; Chem. Centr. 1865, 929; Ann. ch. phys. [4] V, 502.

Aethyl- und Methyl-crotonsäure.

Das äthylcrotons. Aethyl ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack und durchdringendem Geruch, welcher zugleich an den von Pfeffermünzöl und von Pilzen erinnert; es ist fast unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen, siedet ohne Zersetzung bei 165° und hat das spec. Gew. 0,9203 bei 13°. Es oxydirt sich nicht an der Luft und verändert sich nicht in Berührung mit Wasser, zerfällt aber beim Kochen mit alkoholischem Kali in Alkohol und Aethylcrotonsäure, welche durch Destillation des Kalisalzes mit Schwefelsäure als ölartige, krystallinisch erstarrende Masse erhalten wird. Die *Aethylcrotonsäure*, $\mathrm{C_6H_{10}O_2}$, krystallisirt sehr leicht nach dem Schmelzen in grofsen vierseitigen Prismen, welche bei 39°,5 schmelzen und eigenthümlich nach Pyrogallussäure und Benzoësäure riechen. Sie sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich nur wenig in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und in Aether; die wässerige Lösung röthet Lackmus und neutralisirt die stärksten Basen. Die Salze verlieren beim Verdampfen sehr leicht einen Theil der Säure; das Kali-, Natron- und Barytsalz sind seifenartig. Das schwerlösliche Silbersalz, $\mathrm{C_6H_9AgO_2}$, krystallisirt aus Wasser in ziemlich lichtbeständigen Schuppen; das Kupfersalz, $\mathrm{C_6H_9CuO_2}$, ist ein grünlichblauer, das Bleisalz, $\mathrm{C_6H_9PbO_2}$, ein weifser, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag. Mit überschüssigem Kalihydrat auf 180° erhitzt, spaltet sich die Aethylcrotonsäure, unter Entwickelung von Wasserstoff, in Buttersäure und Essigsäure :

Aethylcrotonsäure — Butters. Kali — Essigs. Kali



$$\mathrm{C_6H_{10}O_2 + 2\,KHO = C_4H_7KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2}.$$

Dieselben Spaltungsproducte liefert, nach Chautard (1), die mit der Aethylcrotonsäure isomere Pyroterebinsäure. — Aethomethoxals. Aethyl liefert mit Dreifach-Chlorphosphor

(1) Jahresber. f. 1855, 652.

Aethyl- und Methylcrotonsäure.

unter denselben Erscheinungen das dem äthylcrotons. Aethyl homologe *methylcrotons. Aethyl*, $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7(C_2H_5)O_2$. Es ist eine leicht bewegliche, unerträglich nach abgewelkten Pilzen riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit. Es siedet bei 156°, löst sich nicht in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und zerfällt mit alkoholischer Kalilösung in Alkohol und *Methylcrotonsäure*, $C_5H_8O_2$, welche bei 62° schmilzt und beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt, die sich weit leichter in Wasser lösen, als die Aethylcrotonsäure. Das leicht lösliche Barytsalz, $C_5H_7BaO_2$, ist nur schwierig krystallisirbar; das Silbersalz, $C_5H_7AgO_2$, ist ein weifses, krystallinisches, in Wasser nur wenig lösliches Pulver. Mit Kalihydrat erhitzt zerfällt die Methylcrotonsäure in Propionsäure und Essigsäure :

Methylcrotonsäure — Propions. Kali — Essigs. Kali

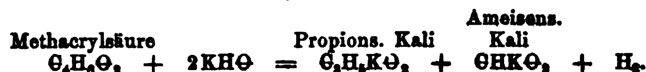


$$C_5H_8O_2 + 2KHO = C_3H_5KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Dimethoxals. Aethyl liefert bei analoger Behandlung mit Dreifach-Chlorphosphor eine ätherartige, in hohem Grade nach abgewelkten Pilzen riechende Flüssigkeit, welche von Frankland und Duppa als *methacryls. Aethyl* bezeichnet wird. Dasselbe ist isomer mit dem crotons. Aethyl und zerfällt mit alkoholischem Kali gekocht in Alkohol und *Methacrylsäure*, welche durch Destillation des Kalisalzes mit Schwefelsäure als farbloses, bei 0° nicht erstarrendes, schwach nach Pyrogallussäure riechendes Oel erhalten wird. Sie reagirt stark sauer und die Salze haben dieselbe Neigung, beim Verdampfen der Lösung Säure zu verlieren, wie die der anderen Glieder der Acrylsäure-Reihe. Das Silbersalz, $C_4H_5AgO_2$, ist ein weifser, nur wenig lichtempfindlicher Niederschlag; das Barytsalz ist gummiartig, sehr leicht löslich und auch das Kupfersalz ist ziemlich löslich in Wasser. Mit Kalihydrat auf die Temperatur des siedenden Oels erhitzt zerfällt die Methacrylsäure in Propionsäure und Ameisensäure, welche letz-

Aethyl- und Methyl-crotonsäure.

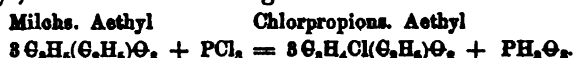
tere nicht als Oxalsäure, sondern als Kohlensäure auftritt.



Methacrylsäure — Propions. Kali — Ameisens. Kali

$$C_4H_6O_2 + 2KHO = C_3H_5KO_2 + CHKO_2 + H_2.$$

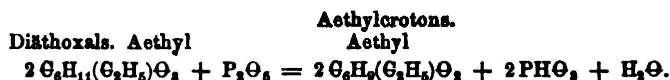
Aus diesem Verhalten ergiebt sich die Isomerie der Methacrylsäure mit der Crotonsäure, welche bei derselben Behandlung nur Essigsäure giebt. — Milchs. Aethyl liefert bei der Behandlung mit Dreifach-Chlorphosphor nicht acryls. Aethyl, sondern bei 144° siedendes chlorpropions. Aethyl, nach der Gleichung :



Milchs. Aethyl — Chlorpropions. Aethyl

$$3C_3H_5(C_2H_5)O_3 + PCl_3 = 3C_3H_4Cl(C_2H_5)O_2 + PH_3O_3.$$

Phosphorsäure-Anhydrid scheint in analoger Weise wie der Dreifach-Chlorphosphor den Aethern der Milchsäure-Reihe Wasser zu entziehen, sofern diäthoxals. Aethyl beim Erwärmen damit in äthylcrotons. Aethyl umgewandelt wird :



Diäthoxals. Aethyl — Aethylcrotons. Aethyl

$$2C_6H_{11}(C_2H_5)O_3 + P_2O_5 = 2C_6H_9(C_2H_5)O_2 + 2PHO_3 + H_2O.$$

Frankland und Duppa knüpfen an die vorstehenden Untersuchungen theoretische Betrachtungen über die Beziehungen der künstlichen zu den natürlichen Säuren der Acrylsäure-Reihe (1) und dieser zu den Säuren der Milchsäure-, Essigsäure- und Benzoësäure-Reihe. Wir beschränken uns, unter Verweisung auf die Abhandlung, die auf den sechswerthigen Kohlenstofftypen zurückgeführten rationellen Formeln mitzutheilen, durch welche die genannten Chemiker die Zusammensetzung der untersuchten Säuren und einiger ihrer Verwandten ausdrücken, wie sich diese zum Theil auch schon aus den mitgetheilten Bildungsgleichungen ergeben :

(1) Auch A. Butlerow (Zeitschr. Chem. 1865, 632, 633) hat Bemerkungen zur „Geschichte der Synthese der Säuren $C_nH_{2n}O_2$“ und zur „Frage über die Isomerie der Acrylsäure“ veröffentlicht, auf die wir, wie auf Frankland und Duppa's Erwiederung (Zeitschr. Chem. 1866, 120) verweisen müssen.

a) Säuren der Milchsäure-Reihe :

Aethyl- und Methylcrotonsäure.

Milchsäure	Diäthoxalsäure	Aethomethoxalsäure	Dimethoxalsäure	Amylhydroxalsäure	Aethylamylhydroxalsäure
$C_2\left\{\begin{array}{l}H\\ CH_3\\ \Theta H\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_5\\ \Theta H\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ CH_3\\ \Theta H\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\\ \Theta H\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_5H_{11}\\ H\\ \Theta H\\ \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_5H_{11}\\ H\\ \Theta C_2H_5.\\ \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$

b) Säuren der Acrylsäure-Reihe :

Acrylsäure	Methylacrylsäure	Crotonsäure	Methylcrotonsäure	Aethylcrotonsäure	Pyroterebinsäure
$C_2\left\{\begin{array}{l}H\\ CH_2\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\ CH_2\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}H\\ C_2H_4\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_3\\ C_2H_4\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_4\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$	$C_2\left\{\begin{array}{l}H\\ C_4H_8\\ \hline \Theta\\ \Theta H\end{array}\right.$.

Geuther (1) hält es dagegen, auf Grund der von Schulze (2) beobachteten Reduction der Oxalsäure zu Glycolsäure, für wahrscheinlicher, dafs die obigen Säuren der Milchsäure-Reihe Methyl- oder Aethylderivate der Glycolsäure und die der Acrylsäure-Reihe Derivate einer hypothetischen, aus Glycolsäure durch Wasserentziehung entstandenen Säure $C_2H_2\Theta_2$ seien.

Malonsäure.

C. Finkelstein (3) untersuchte mehrere Salze der aus Cyanessigsäure durch Einwirkung von Kali entstehenden Malonsäure (4). Zur Darstellung dieser Säure wurde die rohe Cyanessigsäure (wie sie durch Kochen von monochloressigs. Aethyl mit 2 Th. Cyankalium und 4 Th. Wasser bis zum Verschwinden des ersteren, Verdampfen der genau mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit, Behandlung des mit starker Salzsäure angesäuerten Rückstandes mit Aether und Verdunsten des Auszugs erhalten wird) mit einem Ueberschufs von starker Kalilauge erhitzt und die gebildete Malonsäure aus der ver-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. II, 488. — (2) Jahresber. f. 1862, 284. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 338; Zeitschr. Chem. 1865, 342; J. pr. Chem. XCVI, 359; Chem. Centr. 1865, 500; Bull. soc. chim. [2] IV, 372. — (4) Jahresber. f. 1864, 318.

Malonsäure. dünnten, mit Essigsäure neutralisirten Lösung durch essigs. Bleioxyd gefällt. Die aus dem Bleisalz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Säure bleibt beim Verdampfen als weifse Krystallmasse, die von einem syrupartigen Körper durch Umkrystallisiren aus viel Aether befreit wird. Beim langsamen Verdunsten des Aethers krystallisirt die Malonsäure in wenig gefärbten Blättchen oder auch in grofsen Prismen von blätteriger Structur. Aus Wasser umkrystallisirt bildet sie nach A. Knop's Bestimmung triklinometrische Combinationen von $\infty P'$, . $\infty,'P$. m $,\bar{P}'\infty$. $,P$ und zwei nicht bestimmbaren, die schärferen Prismenkanten zuschärfenden Flächen. Die Krystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit nach $,P$. Die Winkelmessungen ergaben wegen ungenügender Spiegelung der Flächen nur annähernde Werthe ($\infty P : \infty P =$ 113° und 67°; $0P : \infty P', = 110°$; $0P : \infty,'P = 86°30'$; $0P : ,P = 115°30'$). Die Malonsäure ist daher mit der (rhombisch krystallisirenden) Bernsteinsäure nicht isomorph. Sie bildet saure und neutrale Salze, welche mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser schwerlöslich sind; in freier Malonsäure, sowie in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure sind sie löslicher. Genauer untersucht wurden die folgenden :

Saures malons. Kali		$C_6H_3KO_8$	+	HO	farblose Säulen
„ „ Natron		$C_6H_3NaO_8$	+	HO	wohl ausgebild. Krystalle
Malons. Baryt	a.	$C_6H_2Ba_2O_8$			weifser Niederschlag
	b.	$C_6H_2Ba_2O_8$	+	2 HO	weifse Nadeln
Malons. Kalk		2 $C_6H_2Ca_2O_8$	+	7 HO	büschelförmige Nadeln
Malons. Magnesia	a.	$C_6H_2Mg_2O_8$	+	4 HO	krystallinisches Pulver
	b.	$C_6H_2Mg_2O_8$	+	HO	
	c.	$C_6H_2Mg_2O_8$	+	2 HO	
Malons. Manganoxydul		$C_6H_2Mn_2O_8$	+	4 HO	blafsrothe Prismen
Malons. Kobaltoxydul		$C_6H_2Co_2O_8$	+	4 HO	braunrothes Pulver
Malons. Nickeloxydul		$C_6H_2Ni_2O_8$	+	4 HO	blaugrünes Pulver
Malons. Zinkoxyd		$C_6H_2Zn_2O_8$	+	5 HO	kleine Krystalle
Malons. Cadmiumoxyd		$C_6H_2Cd_2O_8$			amorph, zerfliefslich
Malons. Kupferoxyd	a.	2 $C_6H_2Cu_2O_8$	+	15 HO	blaue Krystalle
	b.	$C_6H_2Cu_2O_8$	+	2 CuO	blaugrüner Niederschlag.

Malons. Bleioxyd	$C_6H_2Pb_2O_8$	krystallinisches Pulver
Malons. Silberoxyd	$C_6H_2Ag_2O_8$	ebenso
Malons. Aethyl	$C_6H_2(C_4H_5)_2O_8$	bei 195° siedendes Oel.

Das neutrale Kalisalz ist wie das saure Ammoniaksalz eine zerfliefsliche, theilweise krystallinische Masse; das Barytsalz b krystallisirt aus der Lösung des Salzes a in viel heifsem Wasser und verliert den Wassergehalt noch nicht bei 150°; das Kalksalz verliert bei 100° 3 Aeq. Wasser. Das Magnesiasalz a giebt bei 110° 1 Aeq., das in verdünnterer Lösung entstandene b alles Wasser ab; das Mangan- und Kobaltsalz werden bei 150° wasserfrei, das Nickelsalz erst bei 170° und das Kupfersalz verliert bei 100° 11 Aeq. Wasser.

Bernsteinsäure.

W. Seekamp (1) hat gezeigt, dafs Bernsteinsäure und Brenzweinsäure bei Gegenwart von Uranoxydsalzen im Sonnenlicht eine analoge Zersetzung erleiden, wie die Oxalsäure (2). Setzt man eine 5 pC. Bernsteinsäure und 1 pC. bernsteins. Uranoxyd enthaltende Lösung dem Sonnenlicht aus, so färbt sie sich bald grün, und nach und nach scheidet sich, unter Entwickelung von Kohlensäure, bernsteins. Uranoxyd ab. Das farblose Filtrat enthält dann Propionsäure : $Є_4H_6Θ_4 = ЄΘ_2 + Є_3H_6Θ_2$. — Brenzweinsäure (aus Citraconsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt) zerfällt in ganz analoger Weise unter Bildung von Buttersäure.

Geuther (3) vermuthet, dafs der von Fehling (4) durch Einwirkung von Kalium auf bernsteins. Aethyl erhaltene, in weifsen Nadeln krystallisirbare Körper $Є_6H_8Θ_3$, mit der verdoppelten Formel $Є_{12}H_{16}Θ_6$ als Dibernsteinsäureäther oder auch als Diäthylendibernsteinsäure zu betrachten sei.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 253; Zeitschr. Chem. 1865, 317; Chem. Centr. 1865, 767; J. pr. Chem. XCVI, 192; Bull. soc. chim. [2] IV, 182; J. pharm. [4] II, 67; Phil. Mag. [4] XXX, 358. — (2) Jahresber. f. 1862, 275. — (3) In der S. 302 angeführten Abhandlung. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 192; Gerhardt's Traité de chim. org. II, 466.

Succinaminsäure.

R. Teuchert (1) hat einige Salze der Succinaminsäure beschrieben. — *Succinamins. Baryt*, $C_4H_6BaNO_3$, erhält man beim Verdunsten einer nur wenig erwärmten Lösung äquivalenter Mengen von Succinimid und Barythydrat im leeren Raum über Schwefelsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der bleibenden Salzmasse aus der mit Alkohol versetzten wässerigen Lösung. Das Salz bildet concentrisch gruppirte Krystallnadeln, die sich nicht in absolutem Alkohol oder Aether, leichter in wässerigem Weingeist und sehr leicht in Wasser lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon beim Aufbewahren, rascher beim Sieden in Ammoniak und in niederfallenden bernsteins. Baryt. Mit Kalihydrat entwickelt die Lösung schon in der Kälte Ammoniak. Bei vorsichtiger Zersetzung des Salzes mit etwas weniger als der nöthigen Menge von Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats erhält man unreine (barythaltige) Succinaminsäure in rechtwinkeligen Prismen; bei völliger Ausfällung des Baryts bleibt nur bernsteins. Ammoniak. — *Succinamins. Silber*, $C_4H_6AgNO_3$, bildet sich beim Vermischen von neutralem salpeters. Silber und succinamins. Baryt in concentrirter Lösung als weißer krystallinischer Niederschlag und beim Stehen des Filtrats in rhombischen (wahrscheinlich monoklinometrischen) Säulen (mit dem stumpfen Prismenwinkel = 155°42′), an welchen die scharfen Prismenkanten durch das Orthopinakoïd $\infty P \infty$ stark abgestumpft sind, so daſs die Krystalle tafelförmig erscheinen (Neigung von $\infty P \infty : \infty P$ = 102°36′). Eine schärfere und eine stumpfere schiefe Endfläche sind auf diese Abstumpfungsfläche aufgesetzt. Das am Licht sich rasch schwärzende Salz ist leicht löslich in Ammoniak, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol; in siedendem Wasser überzieht es sich mit einer schwarzen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 136; Zeitschr. Chem. 1865, 391; Chem. Centr. 1865, 513; Bull. soc. chim. [2] V, 287.

Rinde. Das von Laurent und Gerhardt (1) durch Kochen von Succinimidsilber mit verdünntem Ammoniak erhaltene und in seinen Eigenschaften verschiedene Salz ist nach Teuchert's Analyse Silbersuccinimidhydrat von der Formel $2\,G_4H_4AgNO_2 + H_2O$. — *Succinamins. Kupfer*, $G_4H_6CuNO_3$, bleibt beim Verdunsten der mit Kupfervitriol ausgefällten Lösung des Barytsalzes in dunkelspangrünen, mikroscopischen rhombischen Blättchen zurück, welche sich nicht in Alkohol, nur schwer in Wasser lösen und beim Kochen mit Wasser unter Ausscheidung von Kupferoxyd und bernsteins. Kupfer zerfallen. — *Succinamins. Blei*, $G_4H_6PbNO_3$, erhält man durch Erhitzen einer Lösung von Succinimid mit überschüssigem Bleioxyd und Vermischen des vorher mit Kohlensäure behandelten Filtrats mit Alkohol in grofsen, concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. — *Succinamins. Zink*, $G_4H_6ZnNO_3$, bildet, in ähnlicher Weise wie das Kupfersalz dargestellt, sternförmig vereinigte Prismen, die sich leicht in Wasser, kaum in Weingeist und gar nicht in absolutem Alkohol lösen. — *Succinamins. Cadmium*, $2\,G_4H_6CdNO_3 + H_2O$, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und bildet eine strahlige Krystallmasse oder wohl ausgebildete kleine rhombische Prismen, welche an den stumpfen Kanten durch eine Pinakoïdfläche abgestumpft, an den scharfen durch die Flächen eines zweiten Prisma's zugeschärft sind und als Endigung zwei auf die entsprechenden Prismen gerade aufgesetzte Octaëder tragen. Messungen waren wegen ungenügender Spiegelung der Flächen nicht möglich. — *Succinamins. Mangan*, $2\,G_4H_6MnNO_3 + 5\,H_2O$, bleibt beim Verdunsten als rosenrother, zu einer zerfliefslichen warzigen oder strahligen Krystallmasse erstarrender Syrup. — *Succinamins. Magnesia*, $G_4H_6MgNO_3 + 3\,H_2O$, ist ebenfalls eine strahlig warzenförmige Krystallmasse, Succinaminsäure.

(1) Jahresber. f. 1849, 350.

welche durch nochmaliges Lösen und freiwillige Verdunstung der Lösung ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems (Combinationen zweier Prismen mit einem Pinakoïd, durch ein Octaëder und ein Doma zugespitzt) liefert. — *Succinamins. Kali* ist nicht krystallisirt zu erhalten.

Brenzweinsäure.

Itaconsäure verbindet sich, nach Th. Swarts (1), beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zu einer in schwerlöslichen Warzen krystallisirenden Säure, welche mit der Formel $G_5H_7BrΘ_4$ als *Itamonobrombrenzweinsäure* bezeichnet wird. Sie schmilzt bei 130° und wird durch salpeters. Silber erst in der Siedehitze zersetzt. *Itamonochlorbrenzweinsäure*, $G_5H_7ClΘ_4$, bildet sich erst beim mehrstündigen Erhitzen der Itaconsäure mit Salzsäure auf 160°. Sie schmilzt bei 145°, wird durch salpeters. Silber bei 100° unter Fällung von Chlorsilber und durch Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung einer neuen, wahrscheinlich der Aepfelsäure homologen Säure zersetzt. *Itamonojodbrenzweinsäure* wird in ähnlicher Weise in kleinen warzigen Krystallen erhalten, die bei 135° schmelzen und bei 180° unter Freiwerden von Jod sich zersetzen. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure entsteht unter Abscheidung von Jod Brenzweinsäure. Mit Jod verbindet sich die Itaconsäure nicht und auch beim Erhitzen von Itadibrombrenzweinsäure mit Jodkalium entsteht, unter Abscheidung von Jod, nur Itaconsäure. *Itadichlorbrenzweinsäure* entsteht durch Addition von Chlor und Itaconsäure; sie ist sehr leicht löslich, bildet grofse Krystalle und wird beim Sieden der Lösung zersetzt.

Weinsäure.

J. M. Maisch (2) ermittelte das spec. Gew. wässeriger Lösungen der Weinsäure. Er fand, dafs 100 Th. Wasser bei 22° 136,6 Th. Weinsäure lösen; diese (57,75 pC. Säure

(1) Aus dem Bull. de l'acad. royale de Belgique [2] XVIII, Nr. 11 in Instit. 1865, 23; Bull. soc. chim. [2] IV, 374; Zeitschr. Chem. 1865, 52; Chem. Centr. 1865, 718. — (2) Aus den Proc. of the Americ. Pharm. Association 1863, 204 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 219.

enthaltende) Lösung hat bei 16° das spec. Gew. 1,325. Beim Vermischen von gepulverter Weinsäure mit dem halben oder gleichen Gewicht Wasser findet eine Temperaturerniedrigung von etwa 24° auf 11°,6 bis 12°,9 statt. Das spec. Gew. der Lösung (bei 16°) erhöht sich, wie die nachstehenden Zahlen ergeben, für je 2,5 pC. Säure um etwa 0,0115 bis 0,017. Weinsäure.

SäurepC.	1	2,5	5	10	20	40	57,75
Spec. Gew.	1,0044	1,0114	1,023	1,047	1,097	1,209	1,325.

J. Haerlin (1) hat Versuche angestellt über die Abnahme des Weinsäuregehalts von rohem hefereichem Weinstein bei der (durch Pilze bedingten) Gährung. In einem rohen Weinstein, der 44,8 pC. an reinem Salz enthielt, fand sich nach 8tägiger Gährung 30, nach 14 Tagen 24,4 und nach 4 Wochen nur noch 14,8 pC. Weinstein. Als auch in manchem rohen Weinstein schon vorhandene Gährungsproducte treten leicht lösliche, schwer krystallisirbare Kalisalze auf.

Nach Fr. Mohr (2) erfordert 1 Th. weins. Kalk, $G_4H_4Ca_2O_6 + 4H_2O$, zur Lösung :

	bei 15°	in der Siedehitze
Wasser	6265 Th.	852 Th.

V. Dessaignes (3) hat gezeigt, dafs die aus Weinsäure oder Traubensäure durch längeres Erhitzen für sich oder mit verdünnter Salzsäure in geringer Menge entstehende inactive Weinsäure (4) unter denselben Bedingungen wieder rückwärts in Traubensäure umgewandelt werden kann. Destillirt man trockene inactive Weinsäure bei 200°, bis etwa 1/3 der Säure zersetzt ist, so besteht das Destillat aus Brenztraubensäure, während der nur wenig gefärbte syrupartige Rückstand, aus dem zuerst Inactive Weinsäure.

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 218. — (2) Aus dem Commentar zur preufs. Pharmacopoe 1864, 370 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 428. — (3) Bull. soc. chim. [2] III, 34; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 212; J. pr. Chem. XCIV, 380; Zeitschr. Chem. 1865, 190; Chem. Centr. 1865, 1152. — (4) Jahresber. f. 1863, 381.

einige Krystalle von unveränderter inactiver Weinsäure sich absetzen, nach dem theilweisen Neutralisiren mit Ammoniak zwei Salze liefert, von welchen das eine schwer lösliche und etwa 1/3 der Masse ausmachende Traubensäure enthält, während das andere löslichere aus zweifach-saurem Salz der inactiven Weinsäure besteht. Auch beim längeren Kochen der inactiven Weinsäure mit Salzsäure erfolgt die theilweise Umwandlung in Traubensäure.

Citronensäure. Citronens. Wismuthoxydammoniak, welches in England als Arzneimittel dem Magisterium Bismuthi vorgezogen wird, erhält man, nach N. Gr. Bartlett (1), durch Auflösen von gefälltem citronens. Wismuthoxyd in nicht überschüssigem Ammoniak und Eintrocknen der Lösung auf Glasscheiben. Die Zusammensetzung des zu weifsen durchscheinenden Rinden eingetrockneten Salzes soll der Formel $C_{12}H_5O_{11}$, BiO_3, $NH_4O + 5HO$ entsprechen.

Aceconitsäure. A. Baeyer (2) ergänzt Seine vorläufige Mittheilung (3) über Aceconitsäure dahin, dafs Er diese Säure auf Grund der Analyse des Silbersalzes, $\mathrm{C}_6H_3Ag_3\mathrm{O}_6 + H_2\mathrm{O}$, mit der Formel $\mathrm{C}_6H_6\mathrm{O}_6$, für isomer mit der Aconitsäure hält.

Maleïnsäure. *Maleïnsäure*, $\mathrm{C}_4H_4\mathrm{O}_4$, krystallisirt nach J. Loschmidt's (4) Bestimmung in rhombischen Prismen von der Combination $\infty P . \bar{P}\infty$, mit den Neigungen von $\infty P : \infty P = 67^0 4'$ und $112^0 56'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 125^0 32'$; $\infty P : \bar{P}\infty = 112^0 12'$, entsprechend dem Axenverhältnifs der Grundform a (Makrodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,5089 : 1 : 0,51467 = 1 : 0,66273 : 0,34109. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $\bar{P}\infty$; beim Aufbewahren werden sie trüb und porcellanartig.

(1) Aus dem americ. Journ. of Pharm. in Chem. News XI, 28; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 208; Zeitschr. Chem. 1865, 350; Chem. Centr. 1865, 575. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 306; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 640. — (3) Jahresber. f. 1864, 397. — (4) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 385; kurze Notiz in Wien. acad. Anzeiger 1865, 73; Instit. 1865, 312, wo sich durch einen Druckfehler der Werth 1,3089 für die Makrodiagonale findet.

Tricarballylsäure.

M. Simpson (1) schlägt vor, die von Ihm durch Einwirkung von Kali auf Dreifach-Cyanallyl erhaltene, und von Kekulé als Carballylsäure bezeichnete Säure, $C_6H_8O_6$ (2), *Tricarballylsäure* zu nennen. Er theilt nun eine nähere Beschreibung der Säure, so wie einiger Aether und Salze derselben mit. Die Tricarballylsäure bildet farblose Krystalle, welche nach Miller's Bestimmung dem rhombischen System angehören. Sie zeigen die Combination der Flächen $\infty\bar{P}\infty . \infty P . {}^1/_2\bar{P}\infty . \infty\bar{P}2 . 2\bar{P}2$, mit den Neigungen von $\infty\bar{P}\infty : {}^1/_2\bar{P}\infty = 113^0\,34'$; ${}^1/_2\bar{P}\infty : {}^1/_2\bar{P}\infty = 131^0\,52'$; $\infty\bar{P}\infty : \infty P = 134^0 0'$; $\infty P : \infty P = 92^0 0'$; $\infty\bar{P}\infty : \infty\bar{P}2 = 152^0\,38'$; $\infty\bar{P}\infty : 2\bar{P}2 = 142^0\,19'$; $\infty P : 2\bar{P}2 = 147^0\,37'$; $\infty\bar{P}2 : 2\bar{P}2 = 153^0\,1'$. Sie besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty\bar{P}\infty$. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether und schmeckt angenehm sauer. Sie wird, wie die Bernsteinsäure, von Salpetersäure nicht verändert, unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dafs sie bei etwa 158⁰ schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Kocht man die wässerige Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so setzt das Filtrat beim Verdampfen weifse, silberglänzende Krystalle ab. *Tricarballyls. Aethyl*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} O_3$, entsteht beim Einleiten von salzs. Gas in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol und Destillation des vom Alkohol befreiten Products. Es ist eine farblose, zwischen 295 und 305⁰ siedende Flüssigkeit, die sich nur wenig in Wasser löst und scharf schmeckt. *Tricarballyls. Amyl*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_3\\(C_5H_{11})_3\end{matrix}\right\} O_3$, wird in ähnlicher Weise erhalten und ist eine schwere ölartige Flüssigkeit von scharfem Geschmack und sehr hohem

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 77; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 272; Zeitschr. Chem. 1866, 41; Chem. Centr. 1866, 219; ausführlicher Chem. Soc. J. [2] III, 331. — (2) Jahresber. f. 1863, 357. Vgl. auch Jahresber. f. 1864, 395.

Tricarballylsäure. Siedepunkt. *Glyceri-tricarballyls. Baryt* bildet sich als röthlich-gelbes Pulver bei mehrstündigem Erhitzen von Tricarballylsäure mit 2 Th. Glycerin auf 200°, Neutralisiren des Products mit Baryt und Behandlung des verdampften Salzes mit absolutem Alkohol zur Entfernung des überschüssigen Glycerins. Simpson nimmt an, das Salz habe die Formel $C_6H_5O_3, C_3H_7O_2, Ba_2, O_3$. — Die Natronsalze der Tricarballylsäure sind leicht löslich und nur schwierig krystallisirbar; ein Salz mit 2 Aeq. Natrium hat wahrscheinlich die Formel $C_6H_6Na_2O_6 + 2H_2O$. Tricarballyls. Kalk, $C_6H_5Ca_3O_6 + 2H_2O$, ist ein weifses amorphes, nur wenig in Wasser lösliches Pulver; das Kupfersalz, $C_6H_5Cu_3O_6$, ist ein bläulich-grüner, das Bleisalz, $C_6H_5Pb_3O_6$, ein weifser Niederschlag.

Schleimsäure. Erhitzt man, nach H. Wichelhaus (1), Schleimsäure mit 6 Aeq. Fünffach-Chlorphosphor zuerst gelinde und nach Beendigung der Salzsäureentwickelung stärker zum theilweisen Abdestilliren des Phosphoroxychlorürs, so erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation, welche aus dem Chlorid der Chlormuconsäure, $C_6H_2Cl_2O_2, Cl_2$, besteht. Dasselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus völlig trockenem Schwefelkohlenstoff bei Abschlufs der feuchten Luft grofse, wie es scheint dem quadratischen System angehörende Krystalle mit octaëdrischen Endflächen. An feuchter Luft werden die Krystalle matt und mit Wasser gehen sie leicht in die Säure über. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten das in weifsen Säulen krystallisirende *chlormucons. Aethyl*, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2$, welches auch durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten werden kann. Die Angabe von F. Bode (2), dafs dieser Aether flüssig sei,

(1) In der S. 366 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1864, 400.

fand Wichelhaus nicht bestätigt. Beim Zusammenreiben des Chlormuconsäurechlorids mit kohlens. Ammoniak entsteht ein weifses unlösliches Pulver. — Zuckersäure wird durch Fünffach-Chlorphosphor, für sich wie in ihren Salzen, ohne Bildung bestimmter Chloride zerstört.

Brenzschleimsäure und Derivate.

H. Schmelz und F. Beilstein (1) haben einige Salze der Brenzschleimsäure sowie das Verhalten der letzteren gegen Chlor und Brom untersucht. Die analysirten Salze, von welchen das Kali-, Natron- und Kalksalz durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit Aether erhalten wurden, sind :

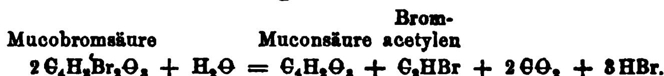
Brenzschleims.	Kali,	$C_5H_3KO_3$,	glänzende Schuppen und Nadeln
"	Natron,	$C_5H_3NaO_3$,	weifse Krystallschuppen
"	Kalk,	$C_5H_3CaO_3$,	krystallinisches Pulver
"	Kupfer,	$C_5H_3CuO_3 + H_2O$,	grüne Krystalle
"	Blei,	$C_5H_3PbO_3 + {}^1/_2 H_2O$,	weifse harte Krystalle.

Beim Zusatz von Brom zu einem abgekühlten Gemisch von Brenzschleimsäure und Wasser scheidet sich, unter Entwickelung von Kohlensäure, ein ölartiger Körper ab, der durch längeres Digeriren mit einem Ueberschufs an Brom wieder verschwindet. Die Lösung liefert dann Krystalle von *Mucobromsäure*, $C_4H_2Br_2O_3$, deren Entstehung, wenn man nur die Endproducte berücksichtigt, der Gleichung : $C_5H_4O_3 + 2H_2O + 8Br = C_4H_2Br_2O_3 + CO_2 + 6HBr$ entspricht. Auch brenzschleims. Salze erleiden durch überschüssiges Brom eine analoge Zersetzung (2). Die Mucobromsäure krystallisirt aus der nicht zu concentrirten wässerigen Lösung in weifsen, perlmutterglänzenden, zu Büscheln vereinigten Krystallblättern. Sie löst sich reichlicher in heifsem als in kaltem Wasser und leicht in Weingeist; sie schmilzt bei etwa 120° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Die wässerige Lösung röthet Lack-

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 275; Zeitschr. Chem. 1865, 144; Chem. Centr. 1865, 566; Instit. 1865, 326; Phil. Mag. [4] XXX, 360. — (2) Vgl. auch Cahours' Angabe (Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 505) über das Verhalten von brenzschleims. Kali gegen Brom.

Brenzschleimsäure und Derivate.

mus und zersetzt kohlens. Salze, jedoch ohne Bildung von beständigen Verbindungen. Durch Chlor wird die Brenzschleimsäure in analoger Weise wie durch Brom zersetzt. Es entsteht *Mucochlorsäure*, $C_4H_2Cl_2O_3$, welche in kleinen wasserhellen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Krystallen anschiefst und bei etwa 125° schmilzt. — Kocht man bei Luftabschlufs Mucobromsäure mit überschüssigem Barythydrat, so entwickelt sich, unter gleichzeitiger Abscheidung von kohlens. Baryt, an der Luft entzündliches Bromacetylen, und die Lösung enthält neben Brombaryum eine neue, *Muconsäure* genannte Säure :



Mucobromsäure — Muconsäure — Bromacetylen

$$2C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_4H_2O_3 + C_2HBr + 2CO_2 + 3HBr.$$

Mellithsäure, deren Zusammensetzung, $C_4H_2O_4$, in einfacher Beziehung zu der der Mucobromsäure steht, bildet sich hierbei nicht. Das Barytsalz der Muconsäure, $C_4Ba_2O_3 + {}^1/_2 H_2O$, krystallisirt beim Verdampfen der mit Kohlensäure behandelten Lösung in dünnen, in Wasser schwer löslichen Krusten. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist krystallisirbar; sie ist entschieden zweibasisch und demnach der Brenzschleimsäure nicht homolog. — Beim Sieden von wässeriger Mucobromsäure mit Silberoxyd bildet sich, neben Bromsilber, ein explosives, schwerlösliches, in Nadeln krystallisirbares Silbersalz, $C_7H_2Br_3Ag_3O_5$, nach der Gleichung :



$$2C_4H_2Br_2O_3 + 2Ag_2O = C_7H_2Br_3Ag_3O_5 + CO_2 + AgBr + H_2O.$$

Die aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene krystallisirbare Säure scheint beim Kochen mit Baryt in ähnlicher Weise zersetzt zu werden, wie die Mucobromsäure.

Thiofurfol.

H. Schwanert (1) hat die von Cahours (2) durch Destillation des Thiofurfols erhaltene schwefelfreie Substanz

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 61; Zeitschr. Chem. 1865, 513; Chem. Centr. 1865, 829; Bull. soc. chim. [2] V, 129. — Jahresber. f. 18[47]/48, 733.

Thiofurfol.

nochmals analysirt, und berechnet aus den gewonnenen Zahlen die von der des Thiofurfols, C_5H_4OS, nur durch den Mindergehalt an Schwefel sich unterscheidende Formel C_5H_4O. Beim Erhitzen des Thiofurfols tritt indessen nicht einfach Schwefel aus, sondern es bildet sich, neben wenig braungelbem Oel, Schwefelwasserstoff und Wasser, und erst bei steigender Temperatur setzt sich eine verhältnifsmäfsig geringe Menge der krystallisirten Substanz, C_5H_4O, im Retortenhalse an, während viel Kohle zurückbleibt. Sie hat die von Cahours angegebenen Eigenschaften; sie schmilzt bei 98°, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruchs und löst sich bei 19° in 51 Th. Weingeist. Verbindungen derselben liefsen sich nicht darstellen. Die nämliche Substanz bildet sich auch beim Erhitzen des Thiofurfols mit Kalihydrat.

Phtalsäure und Chloroxynaphtalinsäure.

Die zur fabrikmäfsigen Gewinnung der Benzoësäure (vgl. S. 328) erforderliche Phtalsäure wird, nach P. und E. Depouilly (1), in folgender Weise dargestellt. Man behandelt Naphtalin in der Kälte mit chlors. Kali und Salzsäure, wodurch ein Gemenge von viel Naphtalindichlorür, $C_{10}H_8Cl_4$, Chlornaphtalindichlorür, $C_{10}H_7ClCl_4$, und wenig Naphtalinchlorür, $C_{10}H_8Cl_2$, entsteht. Letzteres wird, neben anderen ölartigen Chlorverbindungen, durch Abpressen und durch Lösungsmittel entfernt und dann das zurückbleibende Naphtalindichlorür und Chlornaphtalindichlorür im Wasserbade mit Salpetersäure erwärmt, wodurch das erstere in Phtalsäure, das letztere zum gröfseren Theil in Chloroxynaphtylchlorür, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, umgewandelt wird. Der sich absetzenden Masse wird die noch weiter umzukrystallisirende Phtalsäure durch siedendes Wasser entzogen; der unlösliche Theil liefert durch Behandlung mit wässerigem Aetzkali eine Lösung, aus

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 10; Compt. rend. LXI, 82; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 373; J. pr. Chem. XCVI, 441; Zeitschr. Chem. 1865, 507; Chem. Centr. 1865, 822; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 64.

Phtalsäure und Chloroxynaphtalinsäure.

welcher durch Säuren rohe Chloroxynaphtalinsäure gefällt wird. Um sie zu reinigen behandelt man das neutrale Natronsalz mit so viel Alaun, als zur Fällung des braunen Farbstoffs erforderlich ist, und vermischt das Filtrat mit einer Mineralsäure, wo sich die Chloroxynaphtalinsäure als blafsgelbes krystallinisches Pulver absetzt. Sie sublimirt in schönen Nadeln, löst sich nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sie durch Wasser unverändert gefällt. Sie zersetzt essigs. Alkalien, indem sie sich leicht darin löst; die Salze der Alkalien sind dunkelroth, leicht löslich in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Essigsäure, weniger in einem Ueberschufs des Alkali's. Das Kalksalz setzt sich aus der heifsen Lösung in goldgelben, seideartigen, in kaltem Wasser nur wenig löslichen Krystallen ab. Das ebenfalls schwer lösliche Barytsalz ist orangefarben, das Thonerdesalz dunkel krapproth, das Eisenoxydulsalz fast schwarz, das Quecksilber- und Kupfersalz lebhaft roth, das Zink- und Cadmiumsalz rothbraun, das Bleisalz rothgelb, das Nickel- und Kobaltsalz granatfarbig, das Anilinsalz schön roth, das Rosanilinsalz grün und mit kirschrother Farbe in Wasser löslich. Die Säure selbst färbt Wolle ohne Hülfe von Beize intensiv roth, und sie kann, wie die Salze, als Färbematerial verwendet werden.

Pyrogallussäure.

Zur Darstellung von Pyrogallussäure erhitzen V. de Luynes und G. Esperandieu (1) die Gallussäure in einem Papin'schen Digestor aus Bronze mit dem 2 bis 3fachen Gewicht Wasser 1/2 Stunde lang auf 200 bis 210°. Man erhält genau die der Gleichung : $C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_3$ entsprechende Menge von Pyrogallussäure, die

(1) Compt. rend. LXI, 487; Instit. 1865, 297; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 60; Zeitschr. Chem. 1865, 702; Chem. Centr. 1865, 1003; J. pr. Chem. XCVII, 255; Dingl. pol. J. CLXXIX, 210; N. Arch. ph. nat. XXV, 348.

durch Kochen mit etwas Thierkohle, Krystallisation aus Wasser und Destilliren im luftleeren Raum leicht zu reinigen ist. Legt man zwischen die Fugen des Papin'schen Topfes Pappscheiben, so kann die Kohlensäure, aber nicht der Wasserdampf entweichen. Mit Ammoniak und Chinin bildet die Pyrogallussäure wie das Orcin krystallisirbare Verbindungen; auch Chloracetyl liefert unter Entwickelung von Salzsäure ein krystallinisches Product.

Catechin.

P. Schützenberger und A. Rack (1) erhielten bei der Analyse von reinem, aus gelbem Bombay-Catechu dargestellten Catechin (Schmelzp. 217°) annähernd dieselben, den Formeln $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{10}\Theta_{4}$, $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_{12}\Theta_{5}$ oder $\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{22}\Theta_{9}$ entsprechenden Zahlen, wie die früheren Analytiker. Auch das Studium der durch Substitution, Reduction oder Oxydation aus dem Catechin entstehenden Körper führte zu keinem über die Formel des Catechins endgültig entscheidenden Resultat. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Catechin bei 190° bildet sich neben Salzsäure eine braune Masse, von welcher der in Alkohol lösliche Theil bei der Analyse Zahlen ergab, welche ebenfalls den obigen Formeln entsprechen, wenn 1 At. Wasserstoff in denselben durch Benzoyl ersetzt wird. Der in Alkohol unlösliche Theil entspricht in ähnlicher Weise einem Benzoylderivat des Catechuretins. Beim Erhitzen des Catechins mit Jodphosphor, PJ_{3}, und Wasser auf 100° bildet sich eine Lösung, aus der sich nach und nach eine gelbe, elastische, in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig unlösliche Substanz absetzt, deren Analyse am genauesten mit der Formel $\mathrm{C}_{22}\mathrm{H}_{22}\Theta_{8}$ übereinstimmt. Versetzt man eine Lösung des Catechins in Essigsäureanhydrid mit gepulvertem Baryumsuperoxyd und dann mit Wasser, so fällt ein (nach wiederholtem Lösen in Eisessig und

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 5; J. pr. Chem. XCVI, 266; Zeitschr. Chem. 1865, 570; Chem. Centr. 1865, 995.

Fällen mit Wasser barytfreier) weisser Körper nieder, aus dessen Analyse die Formel $G_{21}H_{14}\Theta_{10}$ berechnet wird. Eine braune, durch Behandlung des Catechins mit zweifach-chroms. Kali entstehende (*Japonsäure* genannte) Substanz ergab bei der Analyse mit der Formel $G_{21}H_{14}\Theta_{10}$ annähernd übereinstimmende Zahlen.

Abietinsäure. R. L. Maly (1) hat weitere Beiträge zur Kenntnifs der Abietinsäure (2) veröffentlicht. Die Abietinsäure krystallisirt aus Alkohol oder Holzgeist stets in dünnen spitzen Blättchen. Vermischt man die concentrirte alkoholische Lösung tropfenweise mit so viel Wasser, dafs eine bleibende Trübung entsteht, so bildet sich in kurzer Zeit eine Krystallmasse, in der sich öfters ziemlich grofse, jedoch unvollständig ausgebildete Blättchen finden. v. Lang (3) schliefst aus einigen Winkelmessungen an solchen durch Wachsenlassen erhaltenen tafelförmigen, mit ihren breiten Enden immer aufgewachsenen Spitzen, sowie aus ihrem optischen Verhalten, dafs die Krystalle wahrscheinlich dem triklinometrischen System angehören. — *Abietins. Aethyl*, $G_{44}H_{62}(\Theta_2H_5)_2\Theta_5 + {}^1/_2 H_2\Theta$, bildet sich, nach Maly, bei 24stündiger Einwirkung einer ätherischen Lösung von Jodäthyl auf frisch abgeprefstes, von Alkohol noch feuchtes abietins. Silber. Es bleibt nach dem Verdampfen der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit als gelblicher, dickflüssiger, angenehm harzartig und ätherisch riechender Syrup, der bei gewöhnlicher Temperatur zu einer halbfesten Masse erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether oder Aetheralkohol. Bei der Destillation zerfällt es, ohne einen wesentlichen Rückstand von Kohle zu hinterlassen, in Wasser und in einen kohlenstoffreicheren Körper. —

(1) J. pr. Chem. XCVI, 145; Chem. Centr. 1865, 1160; Zeitschr. Chem. 1866, 33. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 389; f. 1863, 402; f. 1864, 408. — (3) J. pr. Chem. XCVI, 161.

Abietinsäure.

Abietinsäure-Glycerin (Abietin), $C_{53}H_{78}O_8 = \left.\begin{matrix}(C_3H_5)_2 \\ C_{44}H_{60}O, H\end{matrix}\right\} O_7$, setzt sich aus einer mit Glycerin vermischten alkoholischen Lösung der Säure nach etwa 14 Tagen als krystallinische Masse ab, welche durch Waschen mit Wasser vollkommen weifs wird, bei 125° schmilzt, sich in Alkohol und Aether löst, aber nicht umkrystallisirt werden kann. Beim Schmelzen der Abietinsäure mit Kalihydrat bildet sich neben etwas Propionsäure ein braunes, nicht in Kalilauge, aber in Wasser lösliches Kalisalz, welches indessen keine Protocatechusäure enthält. Fügt man einer alkoholischen Lösung der Abietinsäure Natriumamalgam in kleinen Portionen zu, so scheiden sich nach und nach nadelförmige Krystalle eines Natronsalzes ab. Die daraus durch Fällen mit Bleizucker und Zersetzen des in Alkohol vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure, die *Hydrabietinsäure*, $C_{44}H_{68}O_5$, ist nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in fettglänzenden Blättchen, welche bei 140 bis 145° anfangen zu schmelzen, aber erst bei 160° ganz flüssig werden (1). Das Natronsalz, $C_{44}H_{66}Na_2O_5 + 3H_2O$, bildet seideglänzende, rasch verwitternde Nadeln; das Silbersalz ist ein weifser, amorpher, in Wasser oder Alkohol kaum löslicher Niederschlag; auch das Kalk- und Bleisalz sind flockige Fällungen, von denen die erstere in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist. — Bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Abietinsäure entstehen, neben Salzsäure und Phosphoroxychlorür, eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, welche Maly als *Abietene* bezeichnet. Die zum Theil nur vermuthungsweise dafür aufgestellten Formeln sind:

(1) Der früher (Jahresber. f. 1861, 390) als bei 165° liegend angegebene Schmelzpunkt der Abietinsäure ist dahin zu berichtigen, dafs diese Säure bei 129° zu schmelzen beginnt und bei etwa 144° flüssig ist.

Abietinsäure. α Abieten Siedep. 295-303° β Abieten γ Abieten δ Abieten ε Abieten ζ Abieten

$C_{44}H_{60}$ $C_{44}H_{58}$ $C_{44}H_{56}$ $C_{44}H_{54}$ $C_{44}H_{52}$ $C_{44}H_{50}$.

Das zwischen 295 und 303° übergehende, etwa 1/3 der Kohlenwasserstoffe ausmachende α Abieten ist, wie die anderen, höher siedenden, eine weingelbe, aromatisch riechende und stark fluorescirende Flüssigkeit. In ätherischer Lösung verbindet es sich mit Brom zu einem dunkelgelben Syrup, welchen Maly nach einigen Brombestimmungen für ein Gemenge von $C_{44}H_{58}Br_{2}$ mit $C_{44}H_{57}Br_{3}$ hält. — Maly deutet noch an, daſs wie die Abietinsäure auch andere Harzsäuren, namentlich Jalappin-, Convolvulin-, Turpethin- und Guajaksäure, in der Mutterdrogue nicht fertig gebildet vorhanden sind; sie entstehen erst durch Aufnahme der Elemente des Wassers und gehen bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht in zusammengesetzte Aether, sondern in neue Säuren (Jalappinolsäure u. s. w.) über. Auch aus dem Santonin bilde sich unter diesen Umständen eine rothe Säure.

Graphitsäure. F. Gottschalk (1) hat die Untersuchung der von Brodie (2) entdeckten Graphitsäure wieder aufgenommen. Die im Wesentlichen nach dem Brodie'schen Verfahren dargestellte, schlieſslich durch Digeriren mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,28 und Behandeln der abgepreſsten Masse mit Alkohol und Aether gereinigte Säure hat bei verschiedener Dauer der Oxydation eine verschiedene Zusammensetzung. Das Endproduct der Einwirkung entspricht der Formel $C_{11}H_{4}O_{6}$. Dasselbe ist eine rein gelbe, aus mikroscopischen durchsichtigen Blättchen bestehende Masse, welche am Lichte wie in Berührung mit Alkalien sich dunkler färbt. Sie löst sich etwas in Wasser oder Alkohol, aber nicht in Aether, Holzgeist, Terpentinöl,

(1) J. pr. Chem. XCV, 321; Zeitschr. Chem. 1865, 652; Chem. Centr. 1865, 851. — (2) Jahresber. f. 1859, 70.

Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff; die gelbliche wässerige Lösung wird am Licht ebenfalls dunkler und scheidet beim Verdampfen wie auf Zusatz von Salzen oder verdünnten Säuren braune oder gelbliche Flocken ab. Beim Erhitzen der Säure bleibt unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasser ein schwarzer Rückstand.

Organische Basen. Versuche zur Bildung von Aminen und Phosphinen.

C. Weltzien (1) überzeugte sich, dafs durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyl- oder Aethylalkohol bei 300° (selbst bei Anwesenheit von wasserfreier Phosphorsäure) keine Spur von Methyl- oder Aethylamin entsteht. Auch bei der Einwirkung von Chlor- oder Jodammonium auf Natriumalkoholat entwickelt sich (ohne Bildung der entsprechenden Ammoniumalkoholate) nur Ammoniak. Aus dem mit wasserfreier Phosphorsäure behandelten Product der Einwirkung wurden indessen Krystalle von methyl- oder äthylpyrophosphors. Ammoniak erhalten, deren Bildung der Gleichung :



$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_4N\end{matrix}\right\}O + P_2O_5 = (C_2H_5)_2(H_4N)_2P_2O_7$$

entsprechen könnte. — Weltzien (2) versuchte ferner, durch Einwirkung von Methyl- und Aethyljodür oder Aethylcyanür auf Phosphorkupfer, P_2Cu_3 (3), die entsprechenden Phosphine darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Es findet gar keine Einwirkung statt.

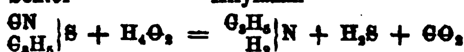
Allylamin.

C. Oeser (4) hat gezeigt, dafs das reine, von Cyanallyl befreite Sentöl, in weingeistiger Lösung mit Zink und Salzsäure in Berührung, nach der Gleichung :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 167; Zeitschr. Chem. 1866, 29; Chem. Centr. 1865, 1119. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 168. — (3) Jahresber. f. 1857, 107. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 7; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 513; Chem. Centr. 1865, 685; J. pr. Chem. XCVI, 312; Bull. soc. chim. [2] IV, 372.

Allylamin.

Senföl Allylamin



$$\left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S + H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S + CO_2$$

in Allylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt. Die saure vom Weingeist befreite Lösung liefert mit Kalilauge übersättigt ein Destillat, aus welchem nach dem Neutralisiren mit Salzsäure zuerst Krystalle von Salmiak, dann ein in starkem Alkohol lösliches zerfliefsliches Salz erhalten werden. Die aus letzterem durch starke Kalilauge abgeschiedene Base ist *Allylamin*, C_3H_7N. Dasselbe bildet ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum von penetrant ammoniakalischem, entfernt lauchartigem Geruch, welcher Niefsen und Thränen der Augen hervorruft. Es schmeckt brennend scharf, siedet constant bei 58° (etwa 8° höher als das bei 49°,7 siedende Propylamin) und hat bei 15° das spec. Gew. 0,864. Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich unter Wärmeentwickelung in allen Verhältnissen mit Wasser, reagirt stark alkalisch und fällt Thonerde-, Eisenoxyd-, Quecksilberoxyd-, Kupferoxyd- und Silberoxydsalze; die beiden letzteren Oxyde sind in einem Ueberschufs der Base löslich. Das schwefels. Salz bildet luftbeständige federartige Krystallaggregate; das Platindoppelsalz, $C_3H_7N, HCl, PtCl_2$, krystallisirt in orangegelben, lamellär ausgebildeten monoklinometrischen Prismen.

Neue Base aus Kreatinin.

M. Märcker (1) gelangte bei einer erneuten Untersuchung der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kreatinin zu Resultaten, welche von den früheren Angaben Dessaignes' (2) verschieden sind. Beim Einleiten des aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Gases in die concentrirte wässerige Lösung des Kreatinins tritt eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas ein und aus der braun gewordenen Flüssigkeit setzen sich

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 305; Zeitschr. Chem. 1865, 381; J. pr. Chem. XCVI, 186; Bull. soc. chim. [2] IV, 395. — (2) Jahresber. f. 1855, 731.

wohl ausgebildete Krystalle des salpeters. Salzes einer Base a ab, welche durch wiederholtes Fällen mit Ammoniak als weißes, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver erhalten wird, dessen Analyse der Formel $C_4H_8N_4O_2$ entspricht. Dasselbe löst sich nur wenig in kaltem Wasser oder Weingeist und gar nicht in Aether. Das salzs. Salz, $C_4H_8N_4O_2$, HCl + H_2O, krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die sich leicht in heißem Wasser, nur wenig in starkem Weingeist und gar nicht in Aether lösen. Platin- oder Golddoppelsalze dieser Base lassen sich nicht darstellen, sofern sie unter Reduction des Metalls sehr leicht zersetzt werden. Das salpeters. Salz, $C_4H_8N_4O_2$, NHO_3, bildet große rhombische Tafeln, die sich in Wasser, aber nicht in Weingeist oder Aether lösen. Die Mutterlauge, aus welcher die vorstehende Base durch Ammoniak abgeschieden wurde, enthält neben viel salpeters. Ammoniak eine weitere isomere Base b, deren salpeters. Salz beim Verdampfen zuerst anschießt. Sie krystallisirt aus Wasser in kugeligen Warzen und löst sich leicht in Wasser oder schwachem Weingeist, aber nicht in Aether. Das salzs. Salz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in weißen Blättchen. Das in Aetherweingeist unlösliche, in Wasser und Weingeist lösliche Platindoppelsalz, $C_4H_8N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in gelben Tafeln. Die Bildung beider Basen entspricht der Gleichung: Neue Base aus Kreatinin.



Kreatinin — Neue Base

$$2\,C_4H_7N_3O + 11\,O = C_4H_8N_4O_2 + 3\,H_2O + 4\,CO_2 + N_2.$$

Die in Wasser unlösliche Base a schmilzt bei 210° unter Gasentwickelung und hinterläßt dabei einen Rückstand, der durch Salzsäure in einen unlöslichen braunen Körper und in das lösliche salzs. Salz einer durch Ammoniak in gallertartigen Flocken fällbaren Base, $C_7H_{12}N_{10}O_2$ (?), zerfällt. Die Base b schmilzt bei 195° und verkohlt unter schwächerer Gasentwickelung bei 220°. Beim vorsichtigen Vermischen der mit Wasser übergossenen Base a mit Brom entsteht ein in Wasser leicht löslicher, daraus in gelblichen

Nadeln anschiefsender, nicht basischer Körper von der Formel $C_4H_7BrN_4O_2$; bei überschüssigem Brom bildet sich ein bromhaltiges Harz. Mit Jodäthyl auf 160° erhitzt verwandelt sich die Base a in einen braunen, viel freies Jod enthaltenden Syrup, der sich beim Kochen mit Silberoxyd zersetzt, unter Entwickelung von Aethylamin und Bildung einer in Nadeln krystallisirenden, bei 152° schmelzbaren Base, deren Zusammensetzung der nicht sicher ermittelten Formel $C_4H_9NO_4$ entspricht.

Anilin. Salpeters. Anilin, C_6H_7N, NHO_3, krystallisirt nach J. Loschmidt (1) aus wässeriger Lösung in vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems, mit den Flächen $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . P$, von welchen das Brachypinakoïd vorwiegend ausgebildet ist und den tafelförmigen Habitus bestimmt; untergeordnet treten zuweilen auch einzelne Flächenpaare von ∞P und $2 \breve{P} \infty$ auf. Neigung von P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 134°0′; P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 94°56′; $\infty \breve{P} \infty$: P = 113°8′; — Verhältnifs der Axen a : b : c (Hauptaxe) = 0,5781 : 1 : 0,6253; — Spaltbarkeit parallel $\infty \breve{P} \infty$. Meistens zeigen die Krystalle eine helle Diagonallinie nach der Hauptaxe und beiderseits Streifung parallel den Seitenflächen der Tafel, auf zwillingsartige Zusammensetzung hindeutend. Die durch Sublimation des Salzes erhaltenen Kryställchen besitzen denselben Habitus; aus absolutem Alkohol krystallisirt es dagegen in Rhombenoctaëdern mit untergeordnetem Makropinakoïd. Beim Aufbewahren zersetzen sich die Krystalle unter grünlicher Färbung.

G. Städeler (2) hat, im Anschlufs an die im Jahresbericht f. 1864, 425 erwähnten Untersuchungen, Beiträge zur Kenntnifs der Anilinfarbstoffe veröffentlicht. Das zu

(1) In der S. 349 angeführten Mittheilung. — (2) Aus der Vierteljahrsschr. der naturf. Gesellsch. in Zürich X in J. pr. Chem. XCVI, 65; Dingl. pol. J. CLXXVII, 395; Chem. Centr. 1865, 673; Zeitschr. Chem. 1865, 700; Bull. soc. chim. [2] V, 218.

den folgenden Versuchen verwendete Anilin wurde mittelst Benzol dargestellt, das aus Harnbenzoësäure gewonnen war; das Toluidin war aus Acetoluid, das Azobenzol aus dem bei 105° siedenden Antheil des käuflichen Nitrobenzols bereitet. Für die reinen Präparate ergaben sich nachstehende Siedepunkte : Anilin.

Benzol	Nitrobenzol	Anilin	Toluidin
78°	205°	188°	205-206°
bei 0,728 M.	0,780 M.	0,730 M.	0,780 M.

Die Umwandlung des Benzols in Nitrobenzol gelingt fast vollständig, wenn man das erstere unter mäßsiger Abkühlung mit dem gleichen Vol. Salpetersäurehydrat allmälig mischt und dann so lange schüttelt, als noch freiwillige Erwärmung stattfindet. — Anilin färbt sich bei wiederholtem Erhitzen mit gepulvertem Quecksilberchlorid zuerst gelb und dann, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Mitwirkung der Luft, schön violett; erst bei Zusatz von einer Spur Toluidin entsteht das prachtvolle Roth. Mit Zinnchlorid wird es bei 160° braun. Azobenzol oder eine Mischung desselben mit Anilin oder salzs. Anilin für sich erleiden beim Erhitzen auf 230° keine Veränderung; mit einer Mischung von salzs. Anilin und freiem Anilin entsteht, jedoch nur in sehr geringer Menge, bei 150 bis 160° eine violette, bei 200 bis 230° eine blaue harzähnliche Substanz. Eine Mischung von 2 Aeq. salzs. Anilin mit 1 Aeq. Azobenzol wird bei 170° schön violett und bei 230° tiefdunkelblau; siedendes Wasser löst dann einen violetten, an Salzsäure gebundenen Körper, während der zurückbleibende, die Hauptmenge ausmachende Theil sich mit rein blauer Farbe löst und zu einer kupferrothen, dem käuflichen Anilinblau ähnlichen Masse eintrocknet. Eine Mischung von 1 Aeq. salzs. Toluidin mit 1 Aeq. Azobenzol verwandelt sich bei 230° in eine schwarz aussehende Masse, welche neben unverändertem Toluidin einen in heifsem Wasser löslichen rubinrothen, einen etwas schwerer löslichen violetten und einen in Weingeist löslichen blauen,

Anilin. ohne Kupferglanz eintrocknenden Farbstoff enthält. Anilin und Nitrobenzol wirken selbst bei 200° nicht aufeinander ein; eine Mischung von 2 Aeq. salzs. Anilin mit 1 Aeq. Nitrobenzol färbt sich dagegen schon bei 150° violett, bei zunehmender Temperatur blau und geht dann bei mehrstündigem Erhitzen auf 230° in eine fast schwarze Masse über, welche aufser freiem Anilin und in Wasser oder verdünnten Säuren schwerlöslichen Farbstoffen, einen in Weingeist löslichen blauen Körper enthält, der mit dem aus Anilin und Azobenzol entstehenden identisch zu sein scheint. Aus einem Gemisch von salzs. Toluidin und Nitrobenzol entsteht bei 230° eine theerähnliche, grünlichbraune Masse, welche keine Farbstoffe enthält. Hydrazobenzol zerfällt beim Erhitzen auf 180 bis 230°, wie bei der trockenen Destillation, in Azobenzol und Anilin und eben so wenig bilden sich Farbstoffe aus salzs. Benzidin oder aus einem Gemenge desselben mit Azobenzol oder Anilin. — Beim Erhitzen von Anilin mit einer 43,5 procentigen Lösung von Arsensäure auf 160° erzeugt sich eine fast schwarze Masse, welche an siedendes Wasser einen röthlichvioletten und an Weingeist einen rein violetten Farbstoff abgiebt, welche aber ganz verschieden sind von dem mit toluidinhaltigem Anilin bereiteten Fuchsinroth. Es ergiebt sich aus vorstehenden Versuchen, dafs auch aus Anilin allein blaue oder violette Farbstoffe erhalten werden können; lebhaft rothe Pigmente bilden sich dagegen nur aus einem Gemenge von Anilin oder Azobenzol mit Toluidin.

Phenylformamid. (Formanilid.) *Phenylformamid* läfst sich, nach A. W. Hofmann (1), leichter als durch Destillation des oxals. Anilins, durch Digestion von ameisens. Aethyl mit Anilin erhalten. Es wird aus der wässerigen Lösung durch starke Natronlauge als feste, schwach krystallinische Masse gefällt, welche

(1) In der S. 413 angeführten Abhandlung.

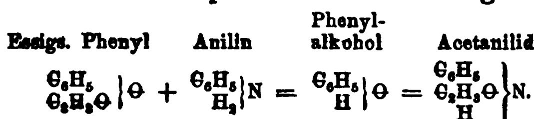
nach raschem Pressen zwischen Fliefspapier der Formel



$$C_7H_6NaO = \left.\begin{matrix} CHO \\ C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} N$$ entspricht. In Berührung mit Wasser zerfällt sie in Phenylformamid und Natronhydrat.

Phenylacetamid. (Acetanilid.)

Erhitzt man, nach Lauth (1), gleiche Aeq. Anilin und essigs. Phenyl (2) in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr oder auch in einem verschlossenen Gefäfs auf 250°, so entstehen entsprechend der Gleichung :



Essigs. Phenyl + Anilin = Phenylalkohol + Acetanilid

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Phenylalkohol und Acetanilid, welche durch Destillation oder durch Behandlung mit einem Alkali leicht getrennt werden können. — Anilin und Monobrombenzol wirken selbst bei 250° nicht auf einander ein.

Phosphanilin.

Vermischt man, nach M. Tait (3), gut abgekühltes Anilin tropfenweise mit Phosphorchlorür, so bildet sich unter heftiger Einwirkung eine salbenartige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse. Die wässerige, durch ein genäfstes Filtrum von dem Anilinüberschufs getrennte Lösung erstarrt beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure allmälig zu einer Masse von Krystallnadeln, welche (durch directe Verbindung des Anilins mit Phosphorchlorür entstanden) von Tait, mit der Formel $C_{18}H_{18}PN_3$, 3 HCl = $(C_6H_6)_3PN_3$, 3 HCl, als das salzs. Salz einer neuen Base, des *Phosphanilins*, betrachtet werden. Das der Formel $C_{18}H_{18}PN_3$, 3 HCl, 3 $PtCl_2$ entsprechende Platinsalz bildet blafsgelbe körnige, in Alkohol

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 164; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 355; J. pr. Chem. XCV, 384; Zeitschr. Chem. 1865, 624; Chem. Centr. 1865, 1134. — (2) Das *essigs. Phenyl* erhält man sehr leicht durch Einwirkung gleicher Aequivalente Chloracetyl und Phenylalkohol und Destillation des Rückstands, als bei 190° siedende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. — (3) Instit. 1865, 294; Zeitschr. Chem. 1865, 648.

Phosphanilin. und Wasser aber nicht in Aether lösliche Krystalle. Ein Zinkdoppelsalz von der Formel 2 ($C_{18}H_{18}PN_3$, 3 HCl) + 3 $ZnCl_2$ erhält man durch Auflösen von Zink in der freie Salzsäure enthaltenden Lösung des salzs. Salzes und Verdunsten bei etwa 93° in etwas zerfliefslichen, in Alkohol löslichen Nadeln. Auch Chlorcadmium, Kupfer- und Quecksilberchlorid bilden krystallisirbare Doppelsalze. Bromwasser erzeugt in der Lösung des salzs. Phosphanilins einen braunen, Tribromanilin enthaltenden Niederschlag. Versuche, das Phosphanilin zu isoliren, waren erfolglos; mit Kali entwickelt das salzs. Salz, ohne dafs eine Fällung entsteht, den Geruch des Anilins; mit Silberoxyd entsteht neben Chlorsilber eine alkalische, beim Verdampfen sich färbende Lösung.

Phenylendiamin. Ein Gemenge von Dinitrobenzol (1 Mol.) und metallischem Zinn (12 At.) löst sich, nach H. Gerdemann (1), in concentrirter Salzsäure unter heftiger Einwirkung zu einer Flüssigkeit, welche beim Verdunsten ein der Formel $C_6H_8N_2$, 2 HCl + 4 SnCl entsprechendes Doppelsalz von salzs. Phenylendiamin mit Zinnchlorür in seideglänzenden Krystallnadeln absetzt.

Eine wässerige Lösung von salzs. Phenylendiamin, $C_6H_4(NH_2)_2$, 2 HCl, giebt, nach W. Hollemann (2), beim Vermischen mit Bromwasser, bis nach einigen Stunden der Geruch des letzteren bleibt, einen dunkelbraunen Niederschlag von *Dibromphenylendiamin*, $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. Dasselbe ist kaum in Aether aber leicht in Weingeist löslich und daraus krystallisirbar; es läfst sich nicht ohne Zersetzung sublimiren. — Leitet man in die wässerige Lösung des salzs. Phenylendiamins salpetrige Säure, so entsteht unter Entwickelung von Stickgas ein dunkelvioletter, der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_3$ entsprechender Körper.

(1) In der S. 335 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 555; Chem. Centr. 1866, 186.

Derselbe löst sich nur wenig in Wasser, Alkohol oder Aether; Salzsäure entwickelt damit langsam Stickstoff, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht salzs. Anilin. Durch salpetrigs. Kali wird aus einer angesäuerten Lösung des salzs. Phenylendiamins ein amorpher brauner Körper ausgefällt.

Aethenyl-diphenyl-diamin.

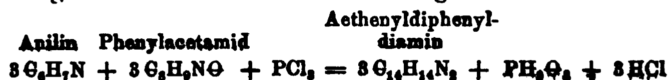
Bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilin mit Phenylacetamid oder besser mit Chloracetyl, am Zweckmäfsigsten aber durch unmittelbare Behandlung von Anilin und Essigsäure mit dem Chlorphosphor bildet sich, nach A. W. Hofmann (1), eine neue, als *Aethenyldiphenyldiamin* (2) bezeichnete Base.

(1) Berl. acad. Ber. 1865, 649; Zeitschr. Chem. 1866, 161; J. pr. Chem. XCVII, 267; Chem. Centr. 1866, 305; Compt. rend. LXII, 729; Lond. R. Soc. Proc. XV, 55. — (2) Hofmann schlägt für die Kohlenwasserstoffe, um welche sich die organischen Verbindungen gruppiren, die folgenden, bezüglich ihrer Bildung leicht verständlichen und für die obigen Basen schon in Anwendung gebrachten Namen vor. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind mit ^{0}, die Werthigkeit der übrigen in der üblichen Weise bezeichnet :

Methan	Aethan	Propan	Quartan	Quintan	Sextan
$(\Theta H_4)^0$	$(\Theta_2H_6)^0$	$(\Theta_3H_8)^0$	$(\Theta_4H_{10})^0$	$(\Theta_5H_{12})^0$	$(\Theta_6H_{14})^0$ u. s. w.
Methyl	Aethyl	Propyl	Quartyl		
$(\Theta H_3)'$	$(\Theta_2H_5)'$	$(\Theta_3H_7)'$	$(\Theta_4H_9)'$	u. s. w.	u. s. w.
Methen	Aethen	Propen	Quarten		
$(\Theta H_2)''$	$(\Theta_2H_4)''$	$(\Theta_3H_6)''$	$(\Theta_4H_8)''$		
Methenyl	Aethenyl	Propenyl	Quartenyl		
$(\Theta H)'''$	$(\Theta_2H_3)'''$	$(\Theta_3H_5)'''$	$(\Theta_4H_7)'''$		
	Aethin	Propin	Quartin		
	$(\Theta_2H_2)^{\mathrm{IV}}$	$(\Theta_3H_4)^{\mathrm{IV}}$	$(\Theta_4H_6)^{\mathrm{IV}}$		
	Aethinyl	Propinyl	Quartinyl		
	$(\Theta_2H)^{\mathrm{V}}$	$(\Theta_3H_3)^{\mathrm{V}}$	$(\Theta_4H_5)^{\mathrm{V}}$		
		Propon	Quarton		
		$(\Theta_3H_2)^{\mathrm{VI}}$	$(\Theta_4H_4)^{\mathrm{VI}}$		
		Proponyl	Quartonyl		
		$(\Theta_3H)^{\mathrm{VII}}$	$(\Theta_4H_3)^{\mathrm{VII}}$		
			Quartun		
			$(\Theta_4H_2)^{\mathrm{VIII}}$		
			Quartunyl		
			$(\Theta_4H)^{\mathrm{IX}}$.		

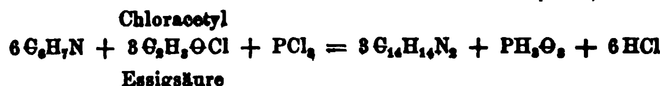
In ähnlichem Sinne würde die Essigsäure als „Aethoxylsäure“, die

Aethenyldiphenyldiamin. Sie hat die Formel $C_{14}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N$ und ihre Bildung erklärt sich aus den Gleichungen:



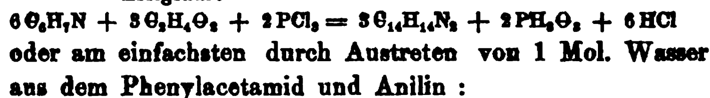
Anilin — Phenylacetamid — Aethenyldiphenyldiamin

$$3\,C_6H_7N + 3\,C_8H_9NO + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + PH_3O_3 + 3\,HCl$$



Chloracetyl

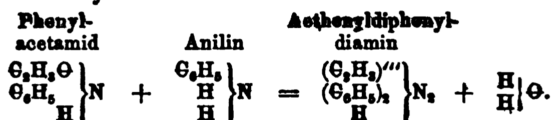
$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_3OCl + PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + PH_3O_3 + 6\,HCl$$



Essigsäure

$$6\,C_6H_7N + 3\,C_2H_4O_2 + 2\,PCl_3 = 3\,C_{14}H_{14}N_2 + 2\,PH_3O_3 + 6\,HCl$$

oder am einfachsten durch Austreten von 1 Mol. Wasser aus dem Phenylacetamid und Anilin:



Phenylacetamid — Anilin — Aethenyldiphenyldiamin

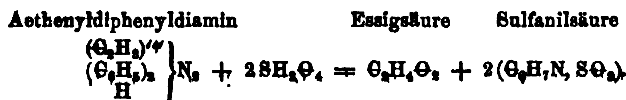
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ C_6H_5 \\ H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5 \\ H \\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\} O.$$

Zur Darstellung der Base versetzt man eine abgekühlte Mischung von 3 Th. Anilin und 2 Th. Essigsäure allmälig mit 2 Th. Dreifach-Chlorphosphor und erhitzt dann die zähe Flüssigkeit einige Stunden lang auf 160°. Die hellbraun gefärbte und zerreibliche Harzmasse wird in siedendem Wasser gelöst und das erkaltete Filtrat mit Natronlauge gefällt, wo die Base als weifser krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Sie bildet weifse, bei 137° schmelzbare, bei sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtige Blättchen, welche sich kaum in Wasser, nur schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, in Aether und in Säuren lösen. Das Platinsalz, $2(C_{14}H_{14}N_2, HCl), Pt_2Cl_4$,

Glycolsäure als „Aethoxensäure" die Oxalsäure als „Aethdioxensäure" zu bezeichnen sein. — So lange es eine Thatsache bleibt, dafs ein Chemiker die Namen der Verbindungen nach seinen speciellen, häufig von heute auf morgen wechselnden und meistens von denen Anderer abweichenden, theoretischen Ansichten bildet oder umändert, so lange ist nur spärliche Aussicht vorhanden, dafs die, gerade durch dieses Verfahren hervorgerufene, grenzenlose Namensverwirrung durch **Hofmann's** zweckmäfsigen Vorschlag beseitigt wird.

ist schwer löslich und krystallinisch; das salpeters. Salz, $C_{14}H_{14}N_2, NHO_3$, scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch. Jodäthyl bildet mit dem Aethenyldiphenyldiamin erst bei mehrstündigem Erhitzen ein krystallisirbares Jodid, aus welchem durch Behandlung mit Chlorsilber das Chlorid und daraus durch Natronlauge das *Aethenyläthyldiphenyldiamin*, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_2H_5)\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$, als dickflüssiges, in Wasser unlösliches und nicht alkalisch reagirendes Oel abgeschieden wird. Jodmethyl wirkt auf dieses Oel schon bei 100° ein und das gebildete Jodid liefert mit Silberoxyd eine stark alkalische Flüssigkeit, welche die Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}[(C_2H_3)'''(C_2H_5)(C_6H_5)_2N_2](CH_3)\\H\end{matrix}\right\}O$ enthält. — Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird das Aethenyldiphenyldiamin kaum angegriffen; mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich aber sehr leicht in Essigsäure und in Sulfanilsäure, welche sich auf Zusatz von Wasser krystallinisch abscheidet:

Aethenyldiphenyldiamin — Essigsäure — Sulfanilsäure



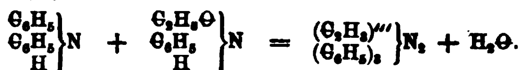
$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 + 2SH_2O_4 = C_2H_4O_2 + 2(C_6H_7N, SO_3).$$

Toluidin verhält sich gegen Dreifach-Chlorphosphor und Essigsäure genau wie Anilin; es entsteht *Aethenylditolyldiamin*, $C_{16}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_7H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, welches sich von der Phenylbase kaum unterscheiden läſst. Das Product der Einwirkung von 1 Mol. Dreifach-Chlorphosphor auf 3 Mol. Chloracetyl und 6 Mol. Naphtylamin ist eine zähe harzige Masse, welche das *Aethenyldinaphtyldiamin*, $C_{22}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_{10}H_7)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, enthält. Eine Mischung von 1 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. Phenylacetamid liefert durch Behandlung mit Dreifach-Chlorphosphor *Aethenyltriphenyldiamin*, nach der Gleichung:

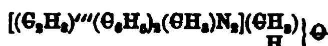
Aethenyl-diphenyl-diamin.

Aethenyl-diphenyl-diamin.

Diphenylamin. Phenylacetamid Aethenyltriphenyldiamin

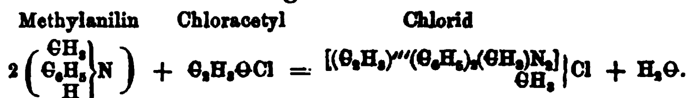


Methylanilin zerfällt mit Dreifach-Chlorphosphor bei Gegenwart von Essigsäure unter Bildung eines Chlorids, aus welchem durch Silberoxyd eine in Wasser lösliche, alkalisch reagirende Base von der Formel



erhalten wird; das Chlorid entstand demnach wahrscheinlich nach der Gleichung :

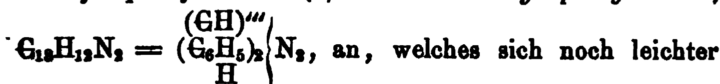
Methylanilin Chloracetyl Chlorid



Quintenyldiphenyldiamin, $C_{17}H_{20}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_5H_9)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, bildet sich beim Erhitzen von 3 Mol. Valeriansäure und 6 Mol. Anilin mit 2 Mol. Dreifach-Chlorphosphor auf 150°, Fällen der in Wasser gelösten zähen Masse mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist krystallinisch, fast unlöslich in Wasser, schmilzt bei 111° und bildet ein in rhombischen Tafeln krystallisirendes, in Wasser schwer, in Alkohol fast unlösliches Platinsalz. *Benzyldiphenyldiamin*, $C_{19}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_7H_5)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, erhält man in gleicher Weise aus 3 Mol. Phenylbenzamid, 3 Mol. salzs. Anilin und 1 Mol. Dreifach-Chlorphosphor. Es krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, das salzs. Salz in dünnen, in Wasser schwerlöslichen Blättchen, welche beim Umkrystallisiren den ganzen Säuregehalt verlieren. Diese Base wurde schon von Gerhardt (1) beobachtet. An die vorstehend beschriebenen Phenylverbindungen schliefst sich

(1) Jahresber. f. 1858, 319.

das durch Einwirkung von Chloroform entstehende Formyldiphenyldiamin (1) oder *Methenyldiphenyldiamin*,



$C_{13}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}(CH)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\}N_2$, an, welches sich noch leichter durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Anilin und Phenylformamid (vgl. S. 410) erhalten läſst. Ebenso läſst sich das von Strecker (2) dargestellte, leicht in Essigsäure und Ammoniak zerfallende Acediamin, $C_2H_6N_2$, als *Aethenyldiamin*, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$, und das Cyanammonium als *Methenyldiamin*, $\left.\begin{matrix}(CH)''' \\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$, betrachten.

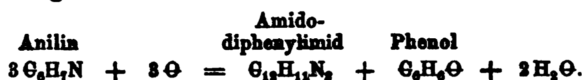
Amidodiphenylimid.

Der im Handel unter dem Namen Anilingelb vorkommende, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin erhaltene Farbstoff ist, nach einer Untersuchung von C. A. Martius und P. Grieſs (3), nicht Diazoamidobenzol (4), sondern das oxals. Salz einer neuen, mit dem Diazoamidobenzol isomeren, *Amidodiphenylimid* genannten Base. Läſst man salpetrige Säure in der Kälte auf Anilinlösung einwirken, so bildet sich nur Diazoamidobenzol; leitet man aber das Gas in die etwas erwärmte Lösung des Anilins in 3 Th. Alkohol, bis dieselbe eine tiefrothe Farbe angenommen hat und fügt dann einen Ueberschuſs von mäſsig concentrirter Salzsäure zu, so bildet sich ein braunrother dicker Brei, aus welchem, nach dem Abpressen der Mutterlauge und Waschen mit schwachem Weingeist, durch Lösen in heiſsem Wasser und Vermischen mit Ammoniak das Amidodiphenylimid, $C_{12}H_{11}N_3$, erhalten wird. Die nämliche Base bildet sich auch (5) beim Erwärmen einer Mischung von 1 Th. salpeters. Anilin, 3 Th. zinns. Natron und 10 Th. Wasser auf 100° und allmäliges Zufügen von

(1) Jahresber. f. 1858, 354. — (2) Jahresber. f. 1857, 342. — (3) Berl. acad. Ber. 1865, 633; Zeitschr. Chem. 1866, 132; J. pr. Chem. XCVII, 257; Chem. Centr. 1866, 321. — (4) Jahresber. f. 1862, 338. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1864, 420.

Amido-diphenylimid.

Natronlauge, bis eine Probe durch Säuren tiefroth gefärbt wird. Man übersättigt dann in der Kälte mit Salzsäure, digerirt das abgeschiedene rothbraune Harz mit Natronlauge, löst es in heifsem salzsäurehaltigem Wasser und fällt mit Ammoniak. Die Bildung des Amidodiphenylimids erfolgt in beiden Fällen durch Oxydation nach der Gleichung:



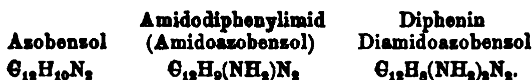
Anilin		Amidodiphenylimid	Phenol	
$3\,C_6H_7N$	$+ 3\,O =$	$C_{12}H_{11}N_3$	$+ C_6H_6O$	$+ 2\,H_2O$.

Das Amidodiphenylimid löst sich selbst in der Siedehitze nur sehr wenig in Wasser, reichlicher in Aether und in heifsem Alkohol. Es krystallisirt aus letzterem in gelben rhombischen Nadeln oder Prismen von annähernd 49°20′, deren scharfe Seitenkanten durch breitere Flächen gerade abgestumpft werden. Es schmilzt bei 130°, erstarrt wieder bei 120° und destillirt ohne Zersetzung oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers. Mit Säuren bildet es wohl characterisirte, meist gut krystallisirende, durch Wasser zersetzbare Salze, deren schwach saure Lösungen schön cochenilleroth gefärbt sind. Untersucht wurden:

Salzs. Amidodiphenylimid	$C_{12}H_{11}N_3$, HCl
Salpeters. „	$C_{12}H_{11}N_3$, NHO_3
Schwefels. „	$2\,C_{12}H_{11}N_3$, SH_2O_4
Oxals. „	$2\,C_{12}H_{11}N_3$, $C_2H_2O_4$
und das Platindoppelsalz	$2\,(C_{12}H_{11}N_3$, HCl), Pt_2Cl_4.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Amidodiphenylimid mit salpeters. Silber scheidet sich die Verbindung $2\,C_{12}H_{11}N_3$, $AgHO$ in goldgelben, kaum in Wasser oder Aether und nur schwer in heifsem Alkohol löslichen Blättchen ab. Läfst man die alkoholische Lösung der Base längere Zeit in der Kälte mit Jodäthyl in Berührung, so bildet sich das krystallisirbare Salz der Aethylbase, $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3$, HJ; bei 100° entsteht dagegen Aethylanilin und ein harzartiges Product. Wolle und Seide werden zwar durch schwach saure Auflösungen des Amidodiphenylimids intensiv citrongelb, erstere durch das pikrins.

Salz auch schön cochenilleroth gefärbt, die Farben verschwinden aber wieder, indem sie namentlich in höherer Temperatur nach und nach wegsublimiren. — Seinem Verhalten und wahrscheinlich auch seiner Bildung nach steht das Amidodiphenylimid in naher Beziehung zu dem Diphenin (1); beide lassen sich aus dem Azobenzol ableiten : Amido-diphenylimid.



Azobenzol	Amidodiphenylimid (Amidoazobenzol)	Diphenin Diamidoazobenzol
$C_{12}H_{10}N_2$	$C_{12}H_9(NH_2)N_2$	$C_{12}H_8(NH_2)_2N_2$.

Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure zerfällt das Amidodiphenylimid unter Bildung von Anilin und Paraphenylendiamin (2) :



Amido-diphenylimid				Anilin		Para-phenylendiamin
$C_{12}H_{11}N_3$	+	H_4	=	C_6H_7N	+	$C_6H_8N_2$.

Wie das Diphenin liefert das Amidodiphenylimid mit Schwefelsäure und Braunstein reichliche Mengen von Chinon und beim Erhitzen mit salpeters. Anilin einen blauen Farbstoff. — Aus Toluidin läfst sich, in derselben Weise wie aus Anilin, die dem Amidodiphenylimid homologe Base darstellen.

Nitranilin, aus Dinitrobenzol mittelst Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Kälte dargestellt, wird nach A. Haarhaus (3) in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam zu einer neuen, *Hydrazoanilin* genannten Base reducirt. Die mit dem Amalgam versetzte Flüssigkeit färbt sich ohne Wasserstoffentwickelung dunkel und scheidet wenig eines gelbbraunen Niederschlags ab; aus dem heifsen Filtrat wird die aus Alkohol umzukrystallisirende Base durch Wasser gefällt. Das Hydrazoanilin, $C_{12}H_{14}N_4$, bildet goldgelbe lange Nadeln, welche etwas über 140° schmelzen, in höherer Temperatur zum gröfsten Theil Hydrazo-anilin.

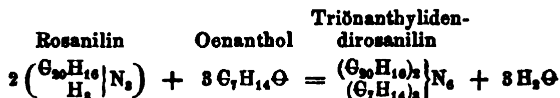
(1) Jahresber. f. 1849, 444. — (2) Jahresber. f. 1863, 422. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 162; Zeitschr. Chem. 1865, 571; J. pr. Chem. XCVI, 381; Chem. Centr. 1865, 710; Bull. soc. chim. [2] V, 388.

Hydrazoanilin.

unzersetzt sublimiren und sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Das schwefels. Hydrazoanilin, $C_{12}H_{14}N_4, SH_2O_4$, scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelsäure als gelber krystallinischer Niederschlag ab, der sich kaum in Wasser und nur schwer in Alkohol und Aether löst. Das salzs. Salz, $C_{12}H_{14}N_4, 2HCl$, wird in ähnlicher Weise als feine, dem Musivgold ähnliche Krystallblättchen erhalten; es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Das salpeters. Salz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Platindoppelsalz, $C_{12}H_{14}N_4, 2HCl, 2PtCl_2$, ist ein fleischfarbiger Niederschlag. — Aus Betanitranilin entsteht durch Natriumamalgam nur eine schwarzbraune harzartige Masse.

Rosanilin.

Oenanthylaldehyd bildet, nach H. Schiff (1), mit krystallisirtem essigs. Rosanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Verbindung, die sich in Alkohol mit blauer Farbe löst und aus welcher durch ätzendes Alkali rothe krystallinische Flocken von Triönanthyliden-Dirosanilin, $C_{61}H_{74}N_6$, gefällt werden. Die Base, welche mit Säuren krystallinische, kupferrothe, in Wasser unlösliche Salze und mehrere Platinsalze bildet, ist nach der Gleichung :



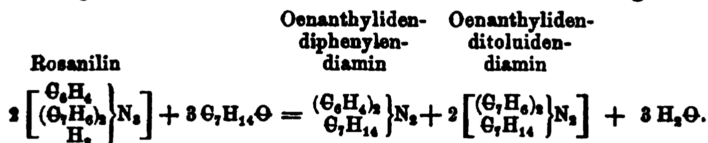
Rosanilin — Oenanthol — Triönanthyliden-dirosanilin

$$2\left(\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\H_3\end{matrix}\Big|N_3\right) + 3\,C_7H_{14}O = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{16})_2\\(C_7H_{14})_3\end{matrix}\right\}N_6 + 3\,H_2O$$

entstanden. Sie zersetzt sich, wie auch ihre Salze, schon unterhalb 100°, namentlich bei Gegenwart von überschüssigem Oenanthol, in eine gelbe harzige Masse, welche zum gröfseren Theil aus *Oenanthylidenditoluidendiamin*, $C_{21}H_{26}N_2 = (C_7H_{14})(C_7H_6)_2N_2$, besteht. Dieses hat kaum basische Eigenschaften, bildet aber ein gelbes Platinsalz, $C_{21}H_{26}N_2, HCl, PtCl_2$. Mit Zugrundelegung der Hof-

(1) Compt. rend. LXI, 45; Bull. soc. chim. [2] V, 291; Zeitschr. Chem. 1865, 549; Chem. Centr. 1865, 818; Chem. News XII, 159.

mann'schen Formel des Rosanilins erklärt sich die Zersetzung mit Oenanthol vielleicht nach der Gleichung : Rosanilin.



Es wurde indessen nur nachgewiesen, dafs dabei neben Oenanthylidenditoluidendiamin eine Base von niedrigerem Moleculargewicht auftritt. Bittermandelöl liefert mit Rosanilin bei 90 bis 100° eine violette Masse, die nach den Analysen des Platinsalzes das intermediäre *Toluidenrosanilin*, $C_{27}H_{23}N_3 = C_{20}H_{16}, C_7H_6, H, N_3$, zu enthalten scheint; bei 120° entsteht ein krystallinisches kupferrothes Product und bei 150 bis 160° erhält man mit überschüssigem Bittermandelöl ein schweres gelbes Oel, aus welchem sich durch Alkohol ein sandiges Pulver abscheiden läfst.

Nach Versuchen von M. Vogel (1) wirken Chloräthyl, Einfach- oder Zweifach-Schwefeläthyl, so wie Chloroform selbst in der Hitze auf Rosanilin in alkoholischer Lösung nicht ein, und es läfst sich demnach das durch Behandlung von Rosanilin mit Jodäthyl entstehende Dahliablau auf diese Weise nicht erhalten. Läfst man aber Aethylenbromür oder -jodür in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht ein neuer Farbstoff, das *Aethylenviolett*, von welchem Vogel vermuthet, es habe die der Formel $C_{20}H_{16}(C_2H_4)_2N_3J$ entsprechende Zusammensetzung. Aethylenchlorür hat keine Wirkung auf Rosanilin und eben so rufen Chloracetyl oder Chlorbenzoyl keine merkbare Farbenänderung hervor; beim Kochen von Chlorbenzoyl mit einer alkoholischen Rosanilinlösung bildete sich indessen ein Product, welches Wolle schön braunroth mit einem Stich in's Bläuliche färbte. Aethylenviolett.

(1) J. pr. Chem. XCIV, 450; Zeitschr. Chem. 1865, 529; Bull. soc. chim. [2] IV, 280; J. pharm. [4] III, 280.

Zinalin.

Leitet man, nach M. Vogel (1), salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Rosanilin, so färbt sich die Lösung bald violett, dann blau, dunkelgrün, gelbgrün und schliefslich rothgelb. Verdampft man die von etwa abgeschiedenem Harz getrennte Flüssigkeit im Wasserbad, so bleibt eine rothe flüssige, beim Erkalten feste Masse, welche ein rothes, dem Zinnober ähnliches Pulver giebt. Die Analyse dieses von Vogel *Zinalin* genannten Farbstoffes entspricht der Formel $C_{20}H_{19}N_2O_6$ und seine Bildung der Gleichung :



Rosanilin Zinalin

$$C_{20}H_{19}N_3 + 2N_2O_3 + C_{20}H_{19}N_2O_6 + 5N.$$

Läfst man die salpetrige Säure auf die wässerige Lösung eines Rosanilinsalzes einwirken, so bildet sich, wie es scheint, derselbe Farbstoff, nur in weniger reinem Zustande und ohne dafs sich die (in alkoholischer Lösung durch die gleichzeitige Bildung von Aldehyd bedingten) Farbenerscheinungen zeigen. Eben so gehen andere Anilinfarben (Anilinblau, Dahliablau, Anilingrün, Anilinbraun) bei der Behandlung mit salpetriger Säure in einen gelben Farbstoff über, der seinem Verhalten nach mit dem Zinalin identisch zu sein scheint. Anilin liefert dagegen, wie schon Mène (2) angiebt, einen gelben Farbstoff, der sich von dem Zinalin darin unterscheidet, dafs er durch Säuren roth und durch Alkalien wieder gelb wird, während das Zinalin umgekehrt durch Alkalien roth und durch Säuren wieder gelb wird (vgl. S. 417). — Das Zinalin schmilzt schon unter 100°, entwickelt dann bei stärkerem Erhitzen gelbe Dämpfe und verpufft unter Rücklassung von Kohle. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heifsem Wasser löst sich ein

(1) J. pr. Chem. XCIV, 453; Zeitschr. Chem. 1865, 530; Chem. Centr. 1865, 740; Bull. soc. chim. [2] IV, 285; vorläufige Anzeige : J. pr. Chem. XCIV, 128; Zeitschr. Chem. 1865, 523; Chem. Centr. 1865, 576; Dingl. pol. J. CLXXVII, 320; Bull. soc. chim. [2] III, 443; Chem. News XI, 218. — (2) Jahresber. f. 1861, 496.

kleiner Theil mit gelber Farbe, während der ungelöste Theil zu einer dem Schellack ähnlichen Masse schmilzt. In Alkohol, leichter noch in Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff löst es sich und bleibt beim Verdunsten als durchsichtige, schön gefärbte Masse zurück. Concentrirte Säuren lösen es mit gelber, Alkalien mit brauner Farbe. Es färbt Wolle und Seide schön gelb mit röthlichem Ton und haltbar an Luft und Licht; in einer Atmosphäre von Ammoniak wird damit gefärbte Seide purpurroth, an der Luft aber wieder gelb; eben so färbt sich ein Streifen Filtrirpapier, der in eine Zinalinlösung getaucht war, in Ammoniakgas vorübergehend roth. Schweflige Säure läßt die alkoholische Lösung unverändert und eben so löst sich der Farbstoff in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser mit röthlicher Farbe und wird durch Säuren ohne Veränderung gefällt. Auch Jodäthyl oder Anilin bewirken bei 120 bis 150° keine Umwandlung des Zinalins. Zinalin.

C. F. Schönbein (1) hat Beobachtungen über das Verhalten des als *Cyanin* bezeichneten blauen Farbstoffs (2) mitgetheilt. Versetzt man durch alkoholische Cyaninlösung gebläutes Wasser mit der zur Entfärbung nöthigen Menge einer schwächeren Säure (Kohlensäure, Buttersäure, Baldriansäure, Gallussäure), so nimmt sowohl die Flüssigkeit beim Erhitzen als das durch Erkältung derselben erhaltene farblose Eis bei — 25 bis — 30° eine intensiv lasurblaue Färbung an, welche bei der Abkühlung der Flüssigkeit oder bei der Erwärmung des Eises wieder verschwindet. Gegenwart alkalischer Chlor-, Brom- und Jodmetalle oder stärkerer Säuren hindert die Färbung des Eises; Lösungen, welche stärkere Säuren enthalten, färben sich in der Wärme nur schwach. — Wasser, welches durch 5 pC. Cyanin.

(1) J. pr. Chem. XCV, 385, 449; Ann. ch. phys. [4] VII, 462; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 788; Bull. soc. chim. [2] V, 297; J. pharm. [4] III, 72. — (2) Jahresber. f. 1862, 351; f. 1863, 429.

Cyanin. einer concentrirten alkoholischen Lösung von Cyanin intensiv blau gefärbt ist, wird durch Schütteln mit ozonisirtem Sauerstoff in wenigen Minuten zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die ein farbloses Filtrat liefert. Reductionsmittel stellen die ursprüngliche Farbe mit geringerer Intensität wieder her, entweder vorübergehend (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Pyrogallussäure), oder dauernd (Jodwasserstoff, Jodkalium, Ferrocyankalium und viele organische Substanzen, z. B. Alkohol, Aceton); Alkalien haben dieselbe Wirkung und verstärken die der Reductionsmittel, Säuren heben die Färbung wieder auf, mit Ausnahme der durch Jodwasserstoff erzeugten. Das gebleichte Cyaninwasser verliert bei längerer Aufbewahrung sowie bei längerem Schütteln mit Ozon die Fähigkeit, durch die genannten Agentien gebläut zu werden; setzt man dasselbe alsdann dem directen Sonnenlicht aus, so scheidet es einen blauen, nur in Weingeist löslichen Farbstoff ab, der von dem Cyanin durch seine Indifferenz gegen Säuren abweicht. Bei Gegenwart von Alkalien oder starken Säuren bildet sich dieser neue Farbstoff, welchen Schönbein vorläufig als *Photocyanin* bezeichnet, nicht. Enthält das Cyaninwasser energische Säuren, so wird es durch Ozon nur langsam und unter Bildung eines kermesfarbenen Niederschlags angegriffen, welcher durch Alkalien und Reductionsmittel ebenfalls gebläut wird. Ozonide (auch Chlor, Brom, Jod und Untersalpetersäure) zeigen gegen Cyanin dasselbe Verhalten wie Ozon; Antozonide (BaO_2 und HO_2) entfärben die Lösung nicht für sich, sogleich aber auf Zusatz von sehr wenig (neutralem) Eisenvitriol, welches Verhalten die blaue Cyaninlösung zur Nachweisung der kleinsten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd geeignet macht. Durch gewöhnlichen Sauerstoff wird das Cyanin in ähnlicher Weise wie durch Ozon gebleicht, aber nur unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes und bei Gegenwart von Feuchtigkeit; die entfärbte Lösung wird jedoch durch Reductionsmittel nicht blau gefärbt und

enthält stets eine nachweisbare Menge von Wasserstoffsuperoxyd, sie liefert bei fortgesetzter Belichtung ebenfalls Photocyanin und später den rothen Farbstoff. Alkalien beschleunigen diese Umwandlung, Säuren verlangsamen sie und hindern die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes. Die Wirkungsweise des feuchten Sauerstoffs im Sonnenlicht ist demnach der des Ozons ähnlich, obwohl energischer, und beruht nach Schönbein auf der vorläufigen Spaltung des neutralen Sauerstoffs in Ozon und Antozon. — Schweflige Säure bildet mit Cyanin eine farblose Verbindung, welche nach dem Verdunsten der Säure das Cyanin unverändert zurückläfst. Alle diese Erscheinungen lassen sich am Deutlichsten mit Papierstreifen beobachten, die mit Cyaninlösung imprägnirt in die Gase eingetaucht werden[1]; bezüglich der Erklärung, welche Schönbein vermuthungsweise für dieselben giebt, verweisen wir auf die Abhandlung. — Das oben erwähnte Photocyanin wird nach Schönbein am reichlichsten erhalten, wenn man eine Mischung von 10 Th. concentrirter alkoholischer Cyaninlösung und 100 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 bis 4 Th. Bleisuperoxyd bis zur Entfärbung (welche nach wenigen Secunden eintritt) schüttelt, die abfiltrirte klare Flüssigkeit dem Sonnenlicht aussetzt, bis sie sich intensiv gebläut hat, den Niederschlag durch ein doppeltes Filter abfiltrirt und das Filtrat auf's Neue der Belichtung aussetzt. Nach 5- bis 6maliger Behandlung ist die Flüssigkeit kirschroth gefärbt und scheidet kein Photocyanin mehr ab. Die Anwesenheit kleiner Mengen freier Säuren oder Alkalien hindert die Bildung des Photocyanins. Dasselbe wird durch Ozon verhältnifsmäfsig langsam und zwar unter völliger Zerstörung des Farbstoffs gebleicht; im Lichte wird es noch schneller als Cyanin zersetzt und schliefslich in das lösliche rothe Photoerythrin, oder bei Abschlufs des Sauerstoffs in einen analogen braunrothen Farbstoff verwandelt. Setzt man der weingeistigen Lösung des Photocyanins die zur Entfärbung genau nöthige

Cyanin. Menge von Chlor-(Brom- oder Jod-)wasser zu, so zeigt sie nur noch einen schwach violetten Schimmer, erhält aber die blaue Farbe mit geringerer Intensität nicht nur durch alle oben genannten Reductionsmittel wieder, sondern nimmt dieselbe auch freiwillig nach einiger Zeit wieder an, langsam im Dunkeln, ziemlich rasch im diffusen und sehr schnell im directen Sonnenlicht (gegen letzteres zeigt die Lösung die höchste Empfindlichkeit); auch durch bloſses Erhitzen färbt sie sich wieder blau. Bei abermaliger Einwirkung des Chlors und des Sonnenlichtes auf die wieder gebläute Flüssigkeit wiederholen sich diese Erscheinungen so lange in immer schwächerem Grade, bis schlieſslich alles Photocyanin in den rothen Farbstoff, das Photoerythrin, verwandelt ist. Die Lösung des letzteren ist columbinroth; durch Alkalien wird sie nicht verändert, durch verdünnte Säuren aber violett gefärbt. Sie wird durch Ozon und Ozonide ebenfalls entfärbt und hierauf im Sonnenlichte (nicht durch reducirende Substanzen) so lange wieder mit abnehmender Intensität geröthet, als nicht aller Farbstoff zerstört ist. Dem Photoerythrin ähnlich verhält sich der ebenfalls in Wasser lösliche Farbstoff, welcher sich aus dem Photocyanin im Sonnenlicht bei Ausschluſs von Sauerstoff bildet. Er erscheint in concentrirter Lösung braunroth, in verdünnter schmutzig kirschroth; durch Säuren wird er gelb, durch Alkalien roth gefärbt. Ozon färbt die Lösung bräunlichgelb, worauf sie im Sonnenlicht zuerst farblos, später tief kirschroth wird; wiederholte Einwirkung des Ozons und des Sonnenlichtes zerstört den Farbstoff vollständig.

Carbotriphenyltriamin. Beim Erhitzen von 3 Th. Anilin mit 1 Th. Chlorpikrin auf 145° tritt, nach H. Basset (1), eine heftige Reaction ein; es entwickelt sich eine reichliche Menge von Stickstoff und der Rückstand giebt an Wasser einen

(1) In der S. 299 angeführten Abhandlung.

rothen Farbstoff so wie das salzs. Salz einer festen Base ab, welche nach dem Platingehalt des Platindoppelsalzes Carbotriphenyltriamin ist.

Toluidin.

R. Brimmeyr (1) verfährt zur Abscheidung des Toluidins aus dem käuflichen Anilin in folgender Weise. Den bei 195 bis 205° siedenden Antheil des Anilins (welches indessen nicht weniger als 10 pC. Toluidin enthalten darf) erhitzt man mit $^1/_2$ Th. Oxalsäure und 4 Th. Wasser zum Sieden und läfst dann die klar gewordene Flüssigkeit unter fortwährendem Umrühren bis auf 80° erkalten. Das hierbei abgeschiedene oxals. Toluidin wird rasch von der überstehenden Flüssigkeit abgeprefst und durch Sieden mit ammoniakhaltigem Wasser (und unter Zusatz von so viel Alkohol, dafs eine klare Lösung entsteht) zerlegt, wo sich beim Erkalten das Toluidin in grofsen farblosen Blättern absetzt.

R. Gräfinghoff (2) erhielt bei der Darstellung von Toluidin aus dem bei 110 bis 114° siedenden Antheil des Steinkohlentheeröls eine farblose ölartige Base von dem Siedepunkt (198°; vgl. S. 409) und der Zusammensetzung des Toluidins, welcher die Fähigkeit zu krystallisiren ganz abging. Eine alkoholische Lösung von Chlorzink erstarrt mit Toluidin zu einem Krystallbrei von *Chlorzinktoluidin*, G_7H_9N, ZnCl, welches aus Alkohol in atlasglänzenden, durch Wasser zersetzbaren Nadeln anschiefst. Aus der Lösung dieser Verbindung in verdünnter Salzsäure krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten *salzs. Chlorzinktoluidin* in grünen Tafeln und Säulen, welches nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist der Formel G_7H_9N, ZnCl, HCl entspricht; aus Wasser krystallisirt ist das Salz wasserhaltig. Auch das krystallisirbare, aus dem Toluol des Tolubalsams dar-

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 461; Zeitschr. Chem. 1865, 518; Chem. Centr. 1865, 832; Bull. soc. chim. [2] IV, 202. — (2) J. pr. Chem. XCV, 221; Zeitschr. Chem. 1865, 599; Chem. Centr. 1865, 943; Bull. soc. chim. [2] IV, 391; J. pharm. [4] III, 55.

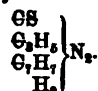
Toluidin. gestellte Toluidin bildet mit Chlorzink ganz dieselben Verbindungen.

P. Jaillard (1) hat die nachstehenden, von dem Toluidin sich ableitenden Verbindungen beschrieben :

Toluylbenzamid Toluylsalicylamid Toluyl-Thiosinamin







Das *Toluylbenzamid* erhält man durch Behandeln von Chlorbenzoyl mit Toluidin und Auflösen der harten, mit heifsem, angesäuertem Wasser gewaschenen Masse in siedendem 90 procentigem Alkohol. Es krystallisirt beim Erkalten in langen, farb- und geruchlosen Nadeln, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol oder Aether lösen, bei 160° schmelzen und bei 232° ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Alkalien bewirken erst beim Erhitzen die Zersetzung in Benzoësäure und Toluidin. — Das eben so zusammengesetzte *Toluylsalicylamid* bildet sich beim Erwärmen eines Gemenges von Toluidin und salicyliger Säure auf 50° und Umkrystallisiren des gelben krystallinischen Products aus heifsem Alkohol. Es ist geruchlos, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 100°, verflüchtigt sich erst in weit höherer Temperatur und wird durch Alkalien zersetzt. Salzsäure bildet damit eine krystallisirbare Verbindung, aus deren Lösung durch Platinchlorid das Platindoppelsalz $\text{C}_{14}H_{13}N\text{O}$, $HCl, PtCl_2$ gefällt wird. — *Toluyl-Thiosinamin* entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Toluidin mit Senföl auf 100° als beim Erkalten in Blättchen erstarrende Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Es ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und schmelzbar bei 112°; durch

(1) Compt. rend. LX, 1096; Zeitschr. Chem. 1865, 440; Chem. Centr. 1865, 801.

Quecksilber- oder Bleioxyd wird es in eine schwefelfreie, in Nadeln krystallisirende Verbindung übergeführt.

Diamine der Toluidinreihe.

H. Schiff (1) fügt den im Jahresberichte f. 1864, 412 erwähnten, durch Einwirkung von Aldehyden auf Anilin sich bildenden Diaminen noch die folgenden, aus Toluidin hervorgehenden hinzu. *Diäthylidenditolylamin*, $G_{18}H_{22}N_2 = (G_2H_4)_2(G_7H_7)_2N_2$, entsteht aus Aldehyd und Toluidin bei 100° und bildet im reinen Zustande gelbliche, bei etwa 60° schmelzende Warzen; die Verbindungen mit Säuren sind roth, harzartig, in Alkohol löslich und durch Wasser zersetzbar; das Platinsalz hat die Formel $G_{18}H_{22}N_2$, HCl, $PtCl_2$. — *Ditoluidenditolylamin*, $G_{28}H_{26}N_2 = (G_7H_6)_2(G_7H_7)_2N_2$, bildet sich aus Bittermandelöl und Toluidin und scheidet sich aus Alkohol als gelber krystallinischer, in siedendem Wasser schmelzbarer indifferenter Körper ab, der bei 24 stündigem Erhitzen auf 160° in gelbe, bei 120 bis 125° schmelzbare, mit Säuren und Chloriden verbindbare Nadeln sich verwandelt. Acroleïn bildet mit Toluidin eine harzige Masse, welche *Diallylidenditolylamin*, $G_{20}H_{22}N_2 = (G_3H_4)_2(G_7H_7)_2N_2$, enthält; das Platinsalz ist $G_{20}H_{22}N_2$, HCl, $PtCl_2$. Die aus Oenanthol und Toluidin hervorgehende Verbindung ist ölartig und ohne basische Eigenschaften. — Toluylendiamin liefert mit Oenanthol das *Diönanthylidentoluylendiamin*, $G_{21}H_{34}N_2 = (G_7H_6)(G_7H_{14})_2N_2$, als schweres, in Alkohol aber nicht in Wasser lösliches Oel, welches sich mit Säuren blutroth färbt, aber keine basischen Eigenschaften hat. Das dem Hydrobenzamid ähnliche, aber beständigere und weniger leicht schmelzbare *Ditoluidentoluylendiamin*, $G_{21}H_{18}N_2 = (\alpha\, G_7H_6)(\beta\, G_7H_6)_2N_2$, bildet sich aus Bittermandelöl und Toluylendiamin als krystallinischer, nicht basischer Körper, der bei 150° in Amarin sich verwandelt.

(1) Compt. rend. LX, 918; Bull. soc. chim. [2] IV, 220; Zeitschr. Chem. 1865, 400; J. pr. Chem. XCVIII, 106; Chem. Centr. 1865, 641.

Benzylamin und Dibenzyl-Toluidin.

S. Cannizzaro (1) hat Näheres über die Darstellung und die Eigenschaften des im Jahresber. f. 1864, 438 erwähnten Benzylamins mitgetheilt. Eine Mischung von Chlorbenzyl mit alkoholischem Ammoniak setzt nach einigen Tagen nadel- und tafelförmige Krystalle ab, welche aus dem früher (2) beschriebenen tertiären Benzylamin, $(\text{G}_7H_7)_3N$, bestehen. Verdampft man die davon abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbad und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser, so bleibt eine weitere Portion von tertiärem Benzylamin ungelöst, während die Lösung, neben Salmiak, das salzs. Salz des primären (und wahrscheinlich auch des secundären) Benzylamins enthält. Durch fractionirte Krystallisation wird daraus das salzs. Benzylamin in dem in Wasser löslicheren Antheil gewonnen. Kali scheidet aus diesem Salz die freie Base ab; sie wird in Aether gelöst, nach dem Entfernen des Aethers durch geschmolzenes Kalihydrat bei Luftabschlufs entwässert und dann (unter Auffangung des bei etwa 182° übergehenden Antheils) der Destillation unterworfen. Zur vollständigen Reinigung verwandelt man die Base in einem Strome von trockener Kohlensäure in das feste kohlens. Salz, wäscht dieses mit wasserfreiem Aether, löst in Salzsäure und zersetzt das krystallisirte salzs. Salz wie oben angegeben. Das so erhaltene Benzylamin, G_7H_7, H_2, N, ist eine farblose, bei 182 bis 183° siedende, am Licht nicht veränderliche Flüssigkeit. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen und wird daraus durch Kali mit schwach gelblicher Färbung wieder abgeschieden; es absorbirt, wie das Amylamin, rasch Kohlensäure unter Bildung einer krystallinischen Verbindung; es reagirt stark alkalisch, bildet mit Salzsäure Nebel und verbindet sich

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 218; Compt. rend. LX, 1207, 1300; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 24, 80; Zeitschr. Chem. 1865, 455, 466; Chem. Centr. 1865, 867, 869; Chem. News XII, 37. — (2) Jahresber. f. 1856, 581.

unter Wärmeentwickelung mit Säuren. Das salzs. Salz, C_7H_9N, HCl, krystallisirt in gestreiften Tafeln, das Platindoppelsalz in orangefarbenen Blättern. — Das dem tertiären Benzylamin isomere *Dibenzyl-Toluidin*, $\left.\begin{matrix}\alpha(C_7H_7)\\ \beta(C_7H_7)\\ \beta(C_7H_7)\end{matrix}\right\}N$ (*Benzylamin und Dibenzyl-Toluidin.*)

(αC_7H_7 bedeutet in dieser Formel Cresyl, βC_7H_7 Benzyl) erhält man beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Toluidin mit 1 Mol. Chlorbenzyl und nochmaliger Behandlung der aus dem Product abgeschiedenen Base in derselben Weise. Es krystallisirt in feinen, zwischen 54,5 und 55° schmelzenden Nadeln, löst sich nicht in Wasser, nur wenig in kaltem, aber leicht in heifsem Alkohol und färbt sich am Licht gelblich. Das salzs. Salz ist leicht in Alkohol löslich und wird durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt. Das ebenfalls durch Wasser zersetzbare Platindoppelsalz krystallisirt aus einer alkoholischen, mit Aether vermischten Lösung. Hieraus ergiebt sich, dafs das Dibenzyl-Toluidin nicht identisch, sondern nur isomer ist mit dem (bei etwa 93° schmelzenden und in kleinen Tafeln krystallisirenden) tertiären Benzylamin.

Eine Lösung von salzs. Xylendiamin giebt, nach W. Hollemann (1), mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromwasserstoff-Bromxylendiamin, der aus Weingeist in langen hellgelben Nadeln anschiefst, sich aber schon beim Aufbewahren und noch leichter in wässeriger Lösung unter Freiwerden von Bromwasserstoff zersetzt. Die rothe ammoniakalische Lösung giebt mit verdünnter Schwefelsäure einen rothbraunen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist aus *Monobromxylendiamin*, $C_8H_7Br(NH_2)_2$, besteht. Es bildet feine gelbe, auch in Wasser lösliche Nadeln. — Beim Einleiten von salpetriger Säure scheidet die Lösung des salzs. Xylendiamins ohne (*Xylendiamin.*)

(1) In der S. 412 angeführten Abhandlung.

Gasentwickelung einen gelben ölartigen, in Weingeist aber nicht in Salzsäure löslichen Körper aus.

Mesitylamin und Mesitylendiamin.

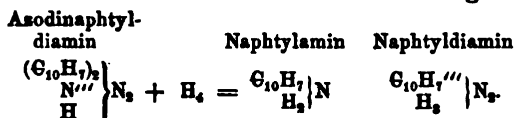
Das Mesitylen siedet, nach einer vorläufigen Mittheilung von R. Fittig und F. Grebe (1), bei 163°. *Dinitromesitylen* erhält man sehr leicht durch Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffs in gut abgekühlte rauchende Salpetersäure, Vermischen mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol. Es krystallisirt in haarfeinen weifsen Nadeln, die bei 86° schmelzen. Wendet man ein Gemisch von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure an, so erhält man in derselben Weise *Trinitromesitylen*, welches zwischen 230 und 232° schmilzt und selbst in heifsem Alkohol sich nur schwierig löst. Behandelt man Dinitromesitylen mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich *salzs. Mesitylendiamin*, $Ɵ_9H_{10}(NH_2)_2$, HCl, welches nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff beim Verdunsten in farblosen quadratischen Tafeln anschiefst. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber nur wenig in mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Salzsäure. Die aus der heifsen wässerigen Lösung durch Ammoniak abgeschiedene Base ist leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol oder Aether und krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus Aether in grofsen glasglänzenden, anscheinend rhomboëdrischen Krystallen; sie schmilzt bei 90°, verflüchtigt sich unzersetzt und bildet gut characterisirte Salze. — Trinitromesitylen geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Wärme, je nach der Dauer der Einwirkung, in Dinitromesitylamin oder in Nitromesityldiamin über. Das *Dinitromesitylamin*, $Ɵ_9H_9(NƟ_2)_2(NH_2)$, krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln, die bei 193 bis 194° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, aber löslich in warmer concentrirter

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 545; Chem. Centr. 1866, 898.

Salzsäure. Das *Nitromesitylendiamin*, $\Theta_9H_9(N\Theta_2)(NH_2)_2$, ist eine ziemlich starke Base und krystallisirt aus heifsem Wasser in grofsen orangerothen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. — Das Barytsalz der Mesitylenschwefelsäure, $\Theta_9H_{11}S\Theta_3$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in grofsen, regelmäfsig ausgebildeten Würfeln.

Naphtyldiamin.

Azodinaphtyldiamin zerfällt, wie schon im Jahresber. f. 1863, 433 angedeutet ist, unter dem Einflufs von Wasserstoff im Entstehungszustande in mehrere Basen, welche nach der nun vorliegenden Untersuchung von W. H. Perkin (1) aus Naphtylamin, Naphtyldiamin und secundär auftretendem Pyridin (2) bestehen. Naphtylamin und Naphtyldiamin bilden sich nach der Gleichung :



Digerirt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Azodinaphtyldiamin mit concentrirter Salzsäure und Zinn, verdampft dann die abgegossene gelbe Lösung und behandelt den in Wasser aufgenommenen Rückstand mit Schwefelwasserstoff, so liefert das bei möglichstem Sauerstoffabschlufs verdunstete Filtrat einen Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus wenig Wasser unter Zusatz von starker Salzsäure und Waschen der Krystalle mit verdünnter Salzsäure aus den salzs. Salzen des Naphtylamins und des (mit dem Naphtendiamin isomeren) Naphtyldiamins besteht. Die Mutterlauge enthält das Pyridinsalz. Die Trennung der beiden Salze geschieht durch wiederholte Digestion mit absolutem Alkohol, welcher das salzs. Naphtylamin vorzugsweise aufnimmt, wäh-

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 178; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 359; Zeitschr. Chem. 1865, 558; Chem. Centr. 1865, 949. — (2) Vorläufige Anzeige bezüglich des Pyridins : Chem. Soc. J. [2] III, 9; Bull. soc. chim. [2] IV, 220; J. pr. Chem. XCIV, 446; Zeitschr. Chem. 1865, 352.

Naphtyldiamin.

rend das schwerlösliche salzs. Naphtyldiamin ungelöst bleibt. Das aus dem letzteren Salz durch Ammoniak oder Kali abgeschiedene *Naphtyldiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, bildet prachtvolle glänzende Schuppen, die sich an der Luft in sehr kurzer Zeit in eine dunkelgrüne Masse verwandeln. Durch Destillation im Wasserstoffstrom erhält man es als blafsgelbes, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Oel von sehr hohem Siedepunkt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Das *salzs. Naphtyldiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, 2 HCl, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen und wird durch überschüssige Salzsäure fast vollständig aus der wässerigen Lösung gefällt. Es schmeckt brennend, löst sich kaum in Weingeist und färbt sich an der Luft. Gold- und Platinchlorid geben damit schmutziggrüne Nadeln. *Schwefels. Naphtyldiamin*, $C_{10}H_{10}N_2$, SH_2O_4, scheidet sich beim Vermischen einer heifs gesättigten Lösung des salzs. Salzes mit verdünnter Schwefelsäure in langen Nadeln oder als sich hellbraun färbendes krystallinisches Pulver ab; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser wie in Weingeist. Das salpeters. Salz wird durch Kochen des schwefels. Salzes mit salpeters. Strontian und Verdampfen über Schwefelsäure als warzige, an feuchter Luft rasch sich schwärzende Masse erhalten. Das oxals. Salz krystallisirt büschelförmig. Mit salpeters. Silber giebt die alkoholische Lösung des Naphtyldiamins einen weifsen Niederschlag, der sich unter Abscheidung von Metall rasch zersetzt; der Niederschlag mit Quecksilberchlorid zersetzt sich ebenfalls beim Trocknen. Vermischt man die alkoholische Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff, so entwickelt sich allmälig Schwefelwasserstoff und dann scheiden sich dunkel granatrothe Krystalle ab, die sich nur schwierig in Alkohol, Aether oder Benzol lösen. Salpetrigs. Kali, Eisenchlorid, zweifach-chroms. Kali oder Ferridcyankalium bewirken in verdünnten Lösungen der Naphtyldiaminsalze eine prachtvoll grüne Färbung, in concentrirteren einen grünen flockigen

Niederschlag; die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so grofs, dafs selbst sehr kleine Mengen der Base damit erkannt und von dem Naphtendiamin unterschieden werden können; letzteres färbt sich mit den genannten Oxydationsmitteln braunroth oder kastanienbraun. Mit Ammoniak wird der grüne Körper violett und mit Salzsäure braunroth; bei der Destillation für sich oder mit Kali liefert er wieder Naphtyldiamin. — Das Pyridin erhält man aus der oben erwähnten Mutterlauge durch Destillation mit überschüssigem Kali, Verdampfen des in Salzsäure aufgefangenen Destillats zur Trockne und Behandeln des in absolutem Alkohol löslichen Antheils mit rauchender Salpetersäure bis zur Zerstörung der noch vorhandenen Naphtylbasen. Durch nochmalige Destillation mit Kali und Behandeln des salzs. Salzes mit Alkohol (wobei Salmiak ungelöst bleibt) erhält man ein syrupartiges Salz, aus welchem durch Platinchlorid zuerst etwas Platinsalmiak und dann beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle des Pyridindoppelsalzes abgeschieden werden. Beim Kochen dieses letzteren mit Wasser bildet sich das characteristische schwefelgelbe salzs. Platinpyridin, $Є_5H_5PtN, Cl_2$. Naphtyldiamin.

Salzs. Naphtylendiamin, $Є_{10}H_6(NH_2)_2, 2HCl$, bildet sich, nach Hollemann (1), beim längeren Kochen von Dinitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure, und krystallisirt aus der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten und in einem Strom dieses Gases verdampften Lösung in blendend weifsen Krystallnadeln. Das in prismatischen, mit der Zeit sich dunkel färbenden Nadeln krystallisirende salpeters. Salz erhält man am besten durch Zersetzung des salzs. Salzes mit salpeters. Silber. Ammoniak giebt in der concentrirten Lösung des salzs. Salzes einen weifsen krystallinischen Niederschlag von *Naphtylendiamin*, dessen Schmelzpunkt bei 175° (Zinin fand 160°) liegt. *Dibromnaphtylendiamin*, $Є_{10}H_4Br_2(NH_2)_2$, fällt beim Vermischen Naphtylendiamin.

(1) In der S. 412 angeführten Abhandlung.

der erwärmten wässerigen oder alkoholischen Lösung des salzs. Naphtylendiamins mit Brom nieder und krystallisirt aus Weingeist. Bei zu langer Einwirkung des Broms auf die heifse Lösung bildet sich auch Tribromnaphtylendiamin. Salpetrigs. Kali scheidet aus der Lösung des salzs. Naphtylendiamins einen violetten Körper ab, dessen Analyse zu der Formel $C_{20}H_{15}N_{8}O_{3}$ führte. Derselbe löst sich unter Entwickelung von Stickstoff nur langsam in Salzsäure und beim Kochen mit Zinn und Salzsäure verwandelt er sich in salzs. Naphtylamin.

Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol.

C. A. Martius (1) zeigt, im Anschlufs an die S. 417 erwähnten Beobachtungen über Amidodiphenylimid, dafs auch in der Naphtylreihe zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_{20}H_{15}N_{3}$ existiren. Die eine, das *Diazoamidonaphtol,* entspricht dem Diazoamidobenzol (2), die andere, das *Amidodinaphtylimid*, ist identisch mit Church's und Perkin's (3) Nitrosonaphtylin (Azodinaphtyldiamin). Das Diazoamidonaphtol bildet sich, nach der Gleichung: $2 C_{10}H_{9}N + NHO_{2} = C_{20}H_{15}N_{3} + 2 H_{2}O$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine stark abgekühlte Lösung von Naphtylamin, oder durch Fällen von salzs. Diazonaphtol, $C_{10}H_{6}N_{2}$, HCl, mit einer Lösung von Naphtylamin, oder zweckmäfsiger durch Einwirkung einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigs. Natron auf krystallisirtes neutrales salzs. Naphtylamin. Es scheidet sich aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen ab, die schon im Wasserbad schmelzen und in höherer Temperatur unter Explosion sich zersetzen. Beim Erwärmen, selbst mit den schwächsten Säuren, spaltet es sich in Naphtylamin und Naphtylalkohol; mit concentrirten Mineralsäuren färbt es sich vorübergehend violett. Das Amidodinaphtylimid bildet sich, neben Naphtylalkohol, sowohl durch Einwirkung von sal-

(1) Berl. acad. Ber. 1865, 684; Zeitschr. Chem. 1866, 137; J. pr. Chem. XCVII, 264. — (2) Jahresber. f. 1862, 338. — (3) Jahresber. f. 1863, 431 und S. 433 dieses Berichtes.

petriger Säure auf warme alkoholische Lösungen von Naphtylamin, wie auch bei der Behandlung des letzteren mit zinns. Natron : $3\,G_{10}H_9N + 3\,\Theta = G_{20}H_{15}N_3 + G_{10}H_8\Theta + 2\,H_2\Theta$. Es bildet ziemlich beständige Salze, deren Lösungen violett sind, und krystallisirt aus Alkohol in langen rothgelben Nadeln, welche bei 136° schmelzen, bei 125° erstarren und fast ohne Zersetzung destilliren. Das daraus durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure entstehende Naphtylendiamin (Perkin's Naphtyldiamin S. 434) $G_{10}H_{10}N_2$, zeigt in dem chemischen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Paraphenylendiamin (S. 419).

Eine Lösung von Caffeïn in schwachem, mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuertem Alkohol setzt, nach W. A. Tilden (1), nach einigen Tagen, namentlich im Sonnenlicht, lange, metallgrün glänzende Prismen von *jodwasserstoffs. Jodcaffeïn*, $2\,(G_8H_{10}N_4\Theta_2, HJ, J_2) + 3\,H_2\Theta$, ab. Die durch Waschen mit wenig jodwasserstoffsäurehaltigem Weingeist von der Mutterlauge befreite Verbindung ist äufserst leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus dieser Lösung nur zum kleinen Theil unverändert. Unter dem Mikroscop zeigen die Krystalle dieselben Erscheinungen wie das Herapath'sche Jodchinin. Eine der Formel $G_8H_{10}N_4\Theta_2, G_2H_5J, J_2$ entsprechende Verbindung bildet sich bei etwa vierstündigem Erhitzen von Caffeïn mit Jodäthyl auf 130°, Verdampfen in gelinder Wärme, Vermischen mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure und Umkrystallisiren des gebildeten Niederschlags aus Alkohol. Die Verbindung bildet braune, glänzende, bei 100° unveränderliche Schuppen, aus welchen, nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff, das leichtlösliche Platinsalz $G_8H_{10}N_4\Theta_2, G_2H_5, PtCl_3$ erhalten werden kann. Bei kürzerem Erhitzen des Caffeïns mit Jodäthyl Caffeïn.

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 99; Bull. soc. chim. [2] IV, 290; Ann. ch. phys. [4] V, 487; J. pr. Chem. XCVI, 371; Zeitschr. Chem. 1865, 455; Chem. Centr. 1865, 998.

bleibt ein Theil der Base unverändert, und es scheidet sich dann, nach der Ausfällung des Aethylcaffeïns mit Jod, ein wasserärmeres jodwasserstoffs. Jodcaffeïn, von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2$, HJ, J_2 + H_2O in glänzenden Krystallen ab. — Jodmethyl bildet mit Caffeïn die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und nur wenig in Aether lösliche, in grofsen farblosen Krystallen anschiefsende Verbindung $C_8H_{10}N_4O_2$, CH_3J, welche durch Vermischen der wässerigen Lösung mit Jodtinctur in das aus Alkohol krystallisirbare Jodid, $C_8H_{10}N_4O_2$, CH_3J, J_2, übergeht.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

Nach E. A. van der Burg (1) löst sich 1 Th. Chinin bei 22° in etwa 23 Th. Aether (vom spec. Gew. 0,72 bei 18°); 1 Th. Chinidin (2) bei 19° in 80,90 Th. und 1 Th. Cinchonin bei 17° in 2118 Th. (diese Zahlen beziehen sich auf die bei 100° getrockneten Basen). Fällt man das Chinin aus der wässerigen Lösung seiner Salze durch Natronlauge, so löst es sich beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether in einer geringeren Menge (12,5 Th.) desselben auf; für Chinidin und Cinchonin ergaben sich unter denselben Umständen nur unerhebliche Abweichungen (74,5 Th. und 2062 Th.). Ein Gemenge von Chinin, Chinidin und Cinchonin zeigt dagegen andere Löslichkeitsverhältnisse, indem die für das Cinchonin erforderliche Aethermenge nicht ausreicht, auch das Chinin und Chinidin aufzunehmen. — Neutrales jodwasserstoffs. Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HJ + 5HO, scheidet sich nach van der Burg aus der Lösung des salzs. Chinins auf Zusatz von Jodkalium als harziger durchscheinender Niederschlag ab, welcher früheren Angaben (3) entgegen weder durch Behandlung mit Wasser, noch mit Alkohol (worin er leichtlöslich ist) krystallinische Beschaffenheit annimmt; neutrale Lösungen von schwefels. Chinin werden durch Jodkalium

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 278. — (2) Die von Pasteur (Jahresber. f. 1853, 472) so bezeichnete Base; vgl. auch S. 444. — (3) L. Gmelin's Handb. (4. Aufl.) VII, 1704.

nur opalisirend. Aus den sauren Lösungen des schwefels. und salzs. Chinins krystallisirt auf Zusatz von Jodkalium nach einiger Zeit das saure Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HJ + 5HO$, in orangeroth gefärbten Nadeln. Eine kalt bereitete Lösung von neutralem schwefels. Cinchonin trübt sich mit Jodkalium zuerst weifslich, später giebt sie einen reichlichen krystallinischen Niederschlag des neutralen jodwasserstoffs. Salzes; in gröfserer Menge wird derselbe aus der Lösung des salzs. Cinchonins erhalten. Angesäuerte Lösungen der Cinchoninsalze geben mit Jodkalium eine blafsgelbe Färbung und später ein geringes krystallinisches Sediment. Der weifse, aus den wässerigen Lösungen von neutralem salzs. und schwefels. Chinidin durch Jodkalium gefällte Niederschlag ist amorph und nimmt erst nach der Lösung in siedendem Wasser krystallinische Beschaffenheit an; er ist in Alkohol schwerlöslich. Aus sauren Lösungen der Chinidinsalze krystallisirt auf Zusatz von Jodkalium nach einiger Zeit das saure jodwasserstoffs. Salz in gelb- oder hellroth gefärbten mikroscopischen Krystallbündeln aus. Ueber die Bestimmung des Chinidins mittelst Jodkalium ist der analytische Theil dieses Berichtes zu vergleichen. — van der Burg hat ferner das Verhalten der Chinabasen zu Kaliumplatincyanür, worüber einzelne Beobachtungen bereits vorliegen (1) eingehender untersucht. Die wässerigen Lösungen der reinen Alkaloïde geben mit diesem Salz keine Fällung, aus den neutralen Lösungen ihrer schwefels. und salzs. Salze werden dagegen einsäurige Platindoppelsalze, aus den mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten zweisäurige Doppelsalze als amorphe harzige oder krystallinische Niederschläge gefällt, von welchen die einsäurigen durch verdünnte Säuren zersetzt und in die sauren Verbindungen verwandelt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Doppel-

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

(1) Jahresber. f. 1849, 370; f. 1857, 602; f. 1859, 398; f. 1860, 380; f. 1868, 702.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

salze sind in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt; bezüglich des von van der Burg ausführlich beschriebenen Verhaltens, welches die verschiedenen Salze der Chinabasen gegen Kaliumplatincyanür zeigen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen (1). van der Burg hat die folgenden Verbindungen analysirt. *Cyanwasserstoffs. Cinchoninplatincyanür.* a) Neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCy, PtCy, ist krystallinisch, in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löslich. b) Saures, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2 HCy, 2 PtCy, wird aus erwärmten sauren Lösungen als ölartiger, beim Erkalten erstarrender Niederschlag gefällt, der allmälig krystallinische Beschaffenheit annimmt; bei langsamem Erkalten der in der Siedehitze bereiteten wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in federförmig vereinigten mikroscopischen Prismen. — *Cyanwasserstoffs. Chininplatincyanür.* a) Neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCy, PtCy + 2 HO, wird aus einer erwärmten wässerigen Lösung des neutralen salzs. Chinins als amorpher harziger Niederschlag erhalten, welcher keine krystallinische Beschaffenheit annimmt und zwischen 150 bis 160° unter Zersetzung zu einer hellbraunen Flüssigkeit schmilzt; in verdünnter Salzsäure ist derselbe nicht merklich löslich. b) Saures, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2 HCy, 2 PtCy + 2 HO, krystallisirt in mikroscopischen tafelförmig gestreiften Krystallen, deren Wassergehalt nicht ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben ist (und nicht bestimmt wurde); von verdünnten Säuren wird das Salz eben so wenig als das neutrale gelöst. — *Cyanwasserstoffs. Chinidinplatincyanür.* a) Neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCy, PtCy

(1) Zur Darstellung des Kaliumplatincyanürs empfiehlt van der Burg Platinchlorid auf 230° zu erhitzen, bis kein Chlor mehr entweicht, das rückständige Platinchlorür mit dem gleichen Gewicht Cyankalium in wässeriger Lösung zu erwärmen und das aus der kochend filtrirten Flüssigkeit bei der Abkühlung anschießende Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren von Chlorkalium zu reinigen. Vgl. Jahresber. f. 1859, 274.

+ 3HO, ist amorph. b) Saures, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCy, 2PtCy + 5HO, ist krystallinisch; die beiden Chinidinverbindungen sind in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. — *Cyanwasserstoffs. Cinchonidinplatincyanür.* a) Neutrales, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCy, PtCy (vielleicht mit einem Wassergehalt) ist ein amorpher, in verdünnter Schwefelsäure zum Theil löslicher Niederschlag. b) Saures, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, 2HCy, 2PtCy + 5HO, wird aus erwärmten sauren Lösungen als theilweise harziger, theilweise krystallinischer Niederschlag erhalten, bei dem Erkalten aber vollständig krystallinisch; es ist in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. — Sämmtliche Platindoppelcyanüre sind in Aether (spec. Gew. 0,725) sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Siedehitze nur spurweise oder gar nicht löslich; die Löslichkeit in Alkohol und Wasser ergiebt sich aus nachstehender Tabelle : Chinin, Cinchonin und Chinidin.

Ein Theil erfordert zur Lösung	Alkohol v. sp. Gew. 0,8 (b. 16°)		Wasser	
		in der Siedehitze		in der Siedehitze
des neutr. Cinchonindoppelsalzes	b. 18° 952,4 Th.	ungef. 196,5 Th.	b. 18° 10000 Th.	204,5 Th.
„ „ Chinindoppelsalzes	b. 18° weniger als 5 [1])	in jedem Verhältnifs löslich	b. 18° 1852 „	56,5
„ „ Chinidindoppelsalzes	b. 17° weniger als 3,5 [1])	ebenso	b. 20° 2278 „	91 [2])
„ „ Cinchonidindoppelsalzes	nicht bestimmt			
„ sauren Cinchonindoppelsalzes	b. 17° 6666 Th.	2000 Th.	b. 16° 909 Th.	13
„ „ Chinindoppelsalzes	b. 19° 1270 „	834 „	b. 18°,5 1351,3 „	20
„ „ Chinidindoppelsalzes	b. 17° 2353 „	1371 „	b. 19°,5 1923 „	weniger als 4
„ „ Cinchonidindoppelsalzes	b. 19° 727,2 „	600 [3]) „	b. 20° 961,5 „	4.

[1]) Diese beiden Lösungen waren noch nicht gesättigt. — [2]) Das Salz schmolz beim Erwärmen zu einer hellgelben öligen Flüssigkeit und löste sich reichlich beim Siedepunkte des Wassers. — [3]) Das Salz schmolz in siedendem Alkohol.

Der aus diesen Zahlen ersichtliche grofse Unterschied in der Löslichkeit des neutralen Cinchonindoppelsalzes einerseits und des Chinin- und Chinidinsalzes andererseits in Alkohol gilt nur für die reinen Salze, nicht für Gemenge derselben; er ist daher zu einer Scheidung dieser Basen auch nicht zu verwerthen.

Der in einem Chininsalz durch Ammoniak entstehende amorphe Niederschlag ist, nach O. Hesse (1), wasserfrei,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 325; Zeitschr. Chem. 1865, 595; J. pr. Chem. XCVIII, 116; Chem. Centr. 1865, 577; Bull. soc. chim. [2] V, 459.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

geht aber bald, namentlich bei Gegenwart von freiem Ammoniak, in krystallinisches *Chininhydrat*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$ + $3H_2\Theta$, über, welches unter der Lupe erkennbare, vierseitige, von Domen begrenzte Prismen bildet. Es verliert den 14,2 pC. betragenden Wassergehalt nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber über Schwefelsäure. Das wasserhaltige Chinin schmilzt bei 57°, das wasserfreie bei 176°,8. Es löst sich bei 10° in dem gleichen Gewicht Aether. Das beste Verfahren zur Prüfung des Chinins auf andere Chinabasen ist das von Kerner (1). *Salzs. Chinin*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, HCl + $2H_2\Theta$, bildet lange asbestartige Prismen, welche bei 120° wasserfrei werden und bei 10° sich in 39,4 Th. Wasser lösen. — *Dijodwasserstoffs. Chinin*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, 2HJ + $5H_2\Theta$, krystallisirt in Prismen und Blättchen, welche bei 30 bis 40° theilweise, bei 120° vollständig wasserfrei werden, an feuchter Luft aber wieder $2H_2\Theta$ aufnehmen. — *Benzoës. Chinin*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $\Theta_7H_6\Theta_2$, bildet kleine, bei 10° in 373 Th. Wasser lösliche Prismen. — *Nelkens. Chinin*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $\Theta_{10}H_{12}\Theta_2$, krystallisirt aus Weingeist in langen seideglänzenden Prismen, welche unter theilweiser Lösung in siedendem Wasser zu einem wieder krystallinisch erstarrenden Oel schmelzen; es löst sich bei 10° in 12 Th. Aether, schmilzt unter Verlust an Säure bei 110°, und wird durch Ammoniak oder Kalilauge nicht zersetzt. — *Oxals. Chinin* : a) *neutrales*, $2\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $\Theta_2H_2\Theta_4$ + $6H_2\Theta$, bildet lange, dem schwefels. Salz ähnliche Prismen, welche leicht verwittern und sich bei 10° in 1030 Th. Wasser lösen; b) *saures*, $\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $\Theta_2H_2\Theta_4$ + $H_2\Theta$, krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in kleinen, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen. — *Bernsteins. Chinin*, $2\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2$, $\Theta_4H_6\Theta_4$ + $8H_2\Theta$, krystallisirt aus Alkohol wie aus Wasser in langen weißen Prismen, die sich leicht in heißem Wasser oder

(1) Jahresber. f. 1862, 620.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

Alkohol, bei 10° aber erst in 910 Th. Wasser lösen. — *Citronens. Chinin* : a) *zweibasisches*, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_6H_8O_7$ + $7\,H_2O$, schiefst aus heifsem Wasser in weifsen, bei 12° in 930 Th. Wasser löslichen Prismen an; b) *einbasisches*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $C_6H_8O_7$, krystallisirt eben so, ist aber in kaltem wie in heifsem Wasser mit stark saurer Reaction ziemlich schwer löslich. — *Phosphors. Chinin*, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, PH_3O_4 + $8\,H_2O$, setzt sich aus heifsem Wasser in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab und löst sich bei 10° in 784 Th. Wasser. — *Arsens. Chinin*, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, AsH_3O_4 + 8 HO, bildet lange, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser lösliche Prismen.

Aus einer alkoholischen Chininlösung, welche mit Chlorzink und dann bis zum Verschwinden des Niederschlags mit Salzsäure vermischt wird, setzen sich, nach Gräfinghoff (1), feine plattgedrückte Prismen des Doppelsalzes $C_{20}H_{24}N_2O_2$, ZnCl, 2 HCl + H_2O ab. Aus einer Lösung dieses Salzes in verdünnter Salzsäure oder aus einer heifsen alkoholischen Lösung von saurem salzs. Chinin und Chlorzink erhält man dagegen das leicht lösliche, wawellitähnlich krystallisirende Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2$, ZnCl, 3 HCl + $1^1/_2\,H_2O$. — Cinchonin liefert in analoger Weise die Salze $C_{20}H_{24}N_2O$, ZnCl, 2 HCl + H_2O und $C_{20}H_{24}N_2O$, ZnCl, 3 HCl + $^1/_2\,H_2O$.

Das Herapath'sche schwefels. Jodchinin entspricht, nach R. Hauers' (2) Analyse, über Schwefelsäure getrocknet der Formel $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4$, $3\,(SO_3, HO)$, J_3 + 3 HO. Den 2,24 pC. betragenden Wassergehalt verliert es bei 100° im Luftstrom. Dafs das Salz keine Jodwasserstoffsäure enthält, ergiebt sich daraus, dafs beim Schütteln mit Wasser und Quecksilber nur Jodquecksilber entsteht. Auch das essigs. Chinin bildet mit Jod eine krystallisirbare Verbindung.

(1) In der S. 427 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 481; Chem. Centr. 1866, 366.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

Das im Jahresber. f. 1862, 372 erwähnte weins. Antimonoxyd-Cinchonin enthält, wie Hesse (1) jetzt angiebt, nicht 24,7 pC., sondern 2,6 bis 2,8 pC. Wasser und verwittert nicht. — *Zweifach-jodwasserstoffs. Cinchonin*, $\mathrm{C_{20}H_{24}N_2O}$, 2 HJ + $\mathrm{H_2O}$, bildet goldgelbe Blättchen, welche bei 100° wasserfrei werden, an feuchter Luft das Wasser aber wieder aufnehmen. — *Cinchoningoldchlorid*, $\mathrm{C_{20}H_{24}N_2O}$, 2 HCl, $\mathrm{AuCl_3}$, ist ein schweres hellgelbes Pulver, welches etwas über 100° zu einer dunkelgelben Masse schmilzt.

Zur Darstellung von reinem Chinidin versetzt Hesse (2) das chininsalzhaltige Präparat mit weins. Natronkali, und fällt dann den gebildeten, in Salzsäure gelösten Niederschlag mit überschüssigem Ammoniak. Bei der Behandlung der abgeschiedenen Basen mit Aether bleibt vorzugsweise Chinidin ungelöst, welches durch Umkrystallisiren des neutralen salzs. Salzes gereinigt wird. Das Chinidin hat die von Pasteur angenommene Formel $\mathrm{C_{20}H_{24}N_2O}$. Es krystallisirt aus Alkohol in großen wasserfreien Prismen, löst sich bei 10° in 76,4 Th. Aether, 19,7 Th. 80procentigem Alkohol (bei 20° in 15,3 Th.) und in 1680 Th. Wasser, in heißem Wasser etwas leichter. Es schmilzt bei 206°,5 und erstarrt bei 190° krystallinisch. — *Salzs. Chinidin*, $\mathrm{C_{20}H_{24}N_2O}$, HCl + $\mathrm{H_2O}$, krystallisirt in großen monoklinometrischen Doppelpyramiden, löst sich bei 10° in 325 Th. Aether und in 30,5 Th. (bei 20° in 20,1 Th.) Wasser. Beim Einkochen der Lösung scheidet es sich in gelblichen Tropfen ab, welche in der Kälte in eine strahlig-

(1) In der S. 441 angeführten Abhandlung. — (2) Ebendaselbst. — Hesse bezeichnet als Chinidin die mit Pasteur's Cinchonidin identische, auch von Leers untersuchte, in jeder Calisaya-Rinde vorkommende Base. Das Chinidin von Pasteur (von Hesse *Conchinin* genannt) so wie das von Stenhouse (Jahresber. f. 1864, 448) sind auch unter sich verschiedene, nicht im käuflichen Chinidin vorkommende Basen; sie färben sich mit Chlor und Ammoniak nicht grün und verhalten sich auch gegen Brechweinsteinlösung nicht in gleicher Weise. — Vgl. hiermit die Angaben van der Burg's, S. 438 ff.

Chinin, Cinchonin und Chinidin.

krystallinische Masse sich verwandeln. — *Chinidinplatinchlorid*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, 2\,HCl + 2\,PtCl_2 + H_2\Theta$, ist ein blafs orangegelbes, in kaltem Wasser kaum lösliches krystallinisches Pulver; *Chinidingoldchlorid*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, 2\,HCl + 2\,AuCl_3$, eine pulverige, schön gelbe, bei etwa 100° schmelzende Masse; *dijodwasserstoffs. Chinidin*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, 2\,HJ + H_2\Theta$, citrongelbe Prismen. — *Salpeters. Chinidin*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, NH\Theta_3 + H_2\Theta$, krystallisirt in grofsen, gegen 100° unter Wasserverlust schmelzbaren Prismen und löst sich bei 10° in 70,5 Th. Wasser; *benzoës. Chinidin*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, Є_7H_6\Theta_2$, bildet kurze weifse, bei 10° in 340 Th. Wasser lösliche Prismen. — *Neutrales weins. Chinidin*, $2\,Є_{20}H_{24}N_2\Theta, Є_4H_6\Theta_6 + 2\,H_2\Theta$, ist ein weifser krystallinischer, in weins. Natronkali völlig unlöslicher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Prismen anschiefst und bei 10° 1265 Th. Wasser zur Lösung erfordert. Da das neutrale weins. Cinchonin bei 16° in 35,6 Th. Wasser löslich ist, so läfst sich dieses Verhalten zur Trennung des Chinidins vom Cinchonin benutzen. — *Weins. Antimonoxyd-Chinidin* ist leicht in heifsem Wasser wie auch in Alkohol löslich und krystallisirt in Prismen. — *Schwefels. Chinidin*: a) *einfach-saures*, $2\,Є_{20}H_{24}N_2\Theta, SH_2\Theta_4 + 6\,H_2\Theta$, bildet weifse, bei 100° wasserfrei werdende Prismen, welche sich nicht in Aether, aber bei 12° in 97,5 Th. Wasser lösen; auch das wasserfreie Salz ist unter gewissen Umständen krystallisirbar und zeigt die Eigenthümlichkeit, dafs es bei der Umwandlung in andere Salze wieder wasserfreie Salze erzeugt; b) *zweifach-saures*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, SH_2\Theta_4 + 5\,H_2\Theta$, krystallisirt in langen gestreiften verwitternden Prismen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; c) *vierfach-saures*, $Є_{20}H_{24}N_2\Theta, 2\,SH_2\Theta_4 + 2\,H_2\Theta$, schiefst aus der Lösung des vorhergehenden Salzes in verdünnter Schwefelsäure im Exsiccator in kurzen, nicht in Aether und in kaltem Wasser nur träge löslichen Prismen an. — *Unterschwefligs. Chinidin*, $2\,Є_{20}H_{24}N_2\Theta, S_2H_2\Theta_3 + 2\,H_2\Theta$, bildet dünne, bei 10° in 221 Th. Wasser

lösliche Prismen, welche bei 110° wasserfrei werden, an feuchter Luft den ganzen Wassergehalt aber wieder aufnehmen. — *Neutrales oxals. Chinidin*, $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, $C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$, krystallisirt in langen asbestartigen, bei 10° in 252 Th. Wasser löslichen Prismen, das wasserfreie Salz in weifsen Warzen. — *Bernsteins. Chinidin*, $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, $C_4H_6O_4 + 2\,H_2O$, bildet bei 10° in 582,5 Th. Wasser lösliche Prismen. — *Unterphosphorigs. Chinidin* löst sich erheblich leichter als das entsprechende Chininsalz. — *Essigs. Chinidin*, $C_{20}H_{24}N_2O$, $C_2H_4O_2 + H_2O$, krystallisirt aus Wasser in leicht löslichen, zu Warzen vereinigten Nadeln; *citronens. Chinidin* in Prismen, welche durch heifses Wasser in ein basisches Salz zersetzt werden. — *Ferrocyanwasserstoffs. Chinidin* ist ein dottergelber, aus kugelförmigen Krystallaggregaten oder auch aus Blättchen bestehender Niederschlag.

Morphin. Eine der Formel $C_{17}H_{19}NO_3$, $2\,ZnCl + 2\,H_2O$ entsprechende Verbindung von Morphin mit Chlorzink erhält man nach Gräfinghoff (1) in glasglänzenden Körnern beim Vermischen weingeistiger Lösungen beider Körper, vorsichtiges Lösen des abgeschiedenen Zinkoxyds in Salzsäure und Erkalten des heifsen Filtrats. Auch mit 7 Mol. (23,0 pC.) Wasser soll dieses Salz krystallisiren.

Oxymorphin. P. Schützenberger (2) hat das, schon im Jahresbericht für 1858, S. 373 vorläufig erwähnte Verhalten des Morphins zu salpetriger Säure näher untersucht. Erwärmt man eine Lösung von salzs. Morphin mit der äquivalenten Menge von salpetrigs. Silberoxyd auf 60°, so entwickelt sich kohlensäurefreies Stickoxyd, während die Flüssigkeit gelb und schwach alkalisch wird. Nach beendigter Reaction enthält das ausgefällte Chlorsilber den gröfseren Theil des Morphins in der Form einer neuen, durch Oxydation ent-

(1) In der S. 427 angeführten Abhandlung. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 176; Zeitschr. Chem. 1865, 648; Chem. Centr. 1865, 1088.

Oxymorphin.

standenen Base, welche durch Auflösen in salzsäurehaltigem Wasser von dem Chlorsilber getrennt wird. Das leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Alkohol lösliche salzs. Salz krystallisirt in mikroscopischen Nadeln; es schmeckt nur schwach bitter und scheint nicht giftig zu wirken. Ammoniak scheidet daraus die Base als ein Pulver ab, welches in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels sich löst und beim Kochen in kleinen prismatischen Nadeln wieder abscheidet. Diese Base, das *Oxymorphin*, ist selbst in der Siedehitze ganz unlöslich in Wasser, Alkohol oder Aether; sie ist geschmacklos, schmilzt erst gegen 245° und entspricht der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$. Das salzs. Salz, $C_{17}H_{19}NO_4$, HCl, scheint beim Trocknen etwas Säure zu verlieren; das Platindoppelsalz, $C_{17}H_{19}NO_4$, HCl, $PtCl_2$, ist ein amorphes, gelbes, durch Platinchlorid in der Wärme leicht zersetzbares Pulver. Das schwefels. Salz, $4 C_{17}H_{19}NO_4 + SH_2O_4$ (bei 140°), ist wenig löslich in kaltem Wasser und scheidet sich beim Vermischen des salzs. Salzes mit Schwefelsäure in kleinen Nadeln aus. — Bei längerer Einwirkung von salpetrigs. Silberoxyd auf salzs. Morphin entsteht eine dem Oxymorphin nahe verwandte Base, das *Oxymorphinhydrat*, $C_{17}H_{21}NO_5$, welches sich leichter in kaltem Ammoniak löst und daraus in der Siedehitze in krystallinischen Körnern niederfällt.

Rhoeadin.

Die Samenkapseln von *Papaver Rhoeas* enthalten, nach O. Hesse (1), kein Morphin, sondern eine neue, auch in jedem besseren Opium vorkommende, als *Rhoeadin* bezeichnete Base. Es krystallisirt aus Aether in weifsen, fast geschmacklosen Prismen, löst sich auch in Alkohol, Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten und wird aus seinen Salzen durch Ammoniak in weifsen, krystallinisch werdenden Flocken, durch Quecksilberchlorid weifs, amorph,

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 50; Zeitschr. Chem. 1866, 59; Chem. Centr. 1866, 190.

durch Goldchlorid gelb gefällt. Durch Säuren wird es schon in der Kälte zersetzt, indem die Lösung sich purpurroth färbt und dann eine braune amorphe Masse enthält.

Hyoscyamin. Das Hyoscyamin erhält man, nach V. Kletzinsky (1), durch Digestion der frischen Samen des Bilsenkrauts mit schwefelsäurehaltigem Weingeist, Behandeln des Auszugs mit wenig überschüssigem Baryt, Ausfällen des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren des vom Weingeist befreiten Filtrats mit kohlens. Kali und Schütteln der nochmals filtrirten und nun alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether. Der in wenig Wasser aufgenommene Rückstand der ätherischen Lösung wird mit einem Gemenge von 1 Th. Thon, 1 Th. Holzkohle und 2 Th. Knochenkohle in dünnen Lagen eingetrocknet, dann mit Aether erschöpft, und das beim Verdunsten des letzteren bleibende, bis zum Schmelzen erhitzte Hyoscyamin aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der Analyse der krystallinischen, vollkommen reinen Base, sowie des Golddoppelsalzes, berechnet Kletzinsky die Formel $\mathrm{C_{15}H_{17}NO}$. Beim längeren Erhitzen des Hyoscyamins mit Natronlauge entwickeln sich scharf ammoniakalisch riechende Dämpfe, und aus der rückständigen Lösung setzen sich prismatische Krystalle eines wasserhaltigen Natronsalzes ab. Die aus diesem Salz durch Salzsäure abgeschiedene, stickstofffreie, am Licht sich gelb färbende Säure hält Kletzinsky nach einer Analyse für Santoninsäure, $\mathrm{C_{15}H_{18}O_3}$.

Atropin. K. Kraut (2) hat Näheres über die im Jahresbericht f. 1863, 448 erwähnten Spaltungsproducte des Atropins durch kochendes Barytwasser mitgetheilt. Das nach der Entfernung des Baryts durch Kohlensäure in Lösung bleibende atropas. Tropin wird mit Salzsäure und Aether

(1) In der S. 18 angeführten Schrift, 24; auch Zeitschr. Chem. 1866, 127. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 87; Zeitschr. Chem. 1865, 101; J. pr. Chem. XCVI, 429; Chem. Centr. 1865, 445; Bull. soc. chim. [2] IV, 222; Phil. Mag. [4] XXX, 362.

geschüttelt, wobei letzterer die Atropasäure löst, während die wässerige Schicht das salzs. Tropin enthält. Das hieraus durch Behandlung mit Silberoxyd abgeschiedene, über Vitriolöl krystallinisch erstarrende Tropin verwandelt sich bei der oberhalb 230° erfolgenden Destillation in eine terpentinartige Masse, die ohne Wasseraufnahme krystallinisch wird und der Formel $\text{Є}_8H_{15}N\text{Θ} + \frac{1}{2} H_2\text{Θ}$ entspricht. Sie ist in der Kälte geruchlos, entwickelt aber beim Erwärmen riechende Dämpfe, reagirt stark alkalisch, löst sich leicht in Wasser und Weingeist und bleibt beim Verdunsten als Oel zurück. Aus wasserfreiem Aether krystallisirt das Tropin über Schwefelsäure in farblosen, bei 61°,2 schmelzenden Tafeln von der Formel $\text{Є}_8H_{15}N\text{Θ}$. Es zieht keine Kohlensäure aus der Luft an, bildet schön krystallisirende Salze und seine wässerige Lösung fällt Silberoxyd oder Kupferoxyd, ohne dafs ein Ueberschufs des Fällungsmittels den Niederschlag wieder löst. Aus dem salzs. Tropin, $\text{Є}_8H_{15}N\text{Θ}$, HCl, fällt concentrirte Kalilauge in Aether wie in Wasser lösliche Oeltropfen. Das Platinsalz, $\text{Є}_8H_{15}N\text{Θ}$, HCl, $PtCl_2$, bildet grofse orangerothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist lösen. Das salzs. Salz bildet auch mit Quecksilberchlorid, das jodwasserstoffs. mit Quecksilberjodid schwerlösliche, gut krystallisirende Doppelsalze; Goldchorid bewirkt einen gelben Niederschlag, der unter Schmelzung in warmem Wasser sich löst und dann krystallisirt. *Pikrins. Tropin*, $\text{Є}_8H_{15}N\text{Θ}$, $\text{Є}_6H_3(N\text{Θ}_2)_3\text{Θ}$, ist ein gelber, aus Wasser in Nadeln krystallisirender Niederschlag. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird das Tropin nicht zersetzt; bei der trockenen Destillation mit Barythydrat entwickelt sich neben anderen Producten Ammoniak und Methylamin. *Jodwasserstoffs. Aethyltropin*, $\text{Є}_8H_{14}(\text{Є}_2H_5)N\text{Θ}$, HJ, bildet sich leicht beim Auflösen von Tropin in Jodäthyl; die durch Silberoxyd daraus abgeschiedene freie Base ist eine braune amorphe

Atropin.

Atropin. Masse, die sich nicht in Aether, aber in absolutem Alkohol löst und bei weiterer Behandlung mit Jodäthyl kein Aethyl mehr aufnimmt. Das Platindoppelsalz, $C_8H_{14}(C_2H_5)NO$, HCl, $PtCl_2$, ist ein hellgelbes, durch Alkohol fällbares Krystallpulver. — Die *Atropasäure*, $C_9H_8O_2$, schmilzt bei 106°,5, erstarrt wieder krystallinisch und verdampft mit säuerlichem, zum Husten reizenden Geruch, ist aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie löst sich in 692,5 Th. von 19°,1, und die neutralen Salze erzeugen in Manganoxydulsalzen keinen Niederschlag, während die bei 133°,4 schmelzende, in 3500 Th. Wasser von 17° lösliche isomere Zimmtsäure Manganoxydulsalze sogleich fällt. Die Lösung der Atropasäure in wässerigem Ammoniak hinterläfst beim Verdunsten einen sauren, nur theilweise in Wasser löslichen Rückstand; das Kalisalz bildet glänzende, in Weingeist lösliche Blättchen; das Silbersalz, $C_9H_7AgO_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in Warzen. Das Kalksalz, $C_9H_7CaO_2 + 2^1/_2 H_2O$, schiefst beim langsamen Verdunsten in grofsen, lebhaft glasglänzenden monoklinometrischen Prismen von der Combination $0P . (P\infty) . + nP\infty . \infty P\infty$, und mit den annähernd bestimmten Neigungen von $0P : (P\infty) = 106°$; $0P : + nP\infty = 129°$; $0P : \infty P\infty = 77°$ bis 78°. Durch Vorwalten von 0P sind die Krystalle tafelartig ausgebildet; parallel derselben Fläche sind sie spaltbar. Das Salz verwittert langsam an der Luft, rascher über Schwefelsäure, wird aber erst bei 190 bis 200° völlig wasserfrei, und nimmt dann an der Luft rasch etwas über 12 pC. Wasser wieder auf; es löst sich bei 18° in 42 bis 44 Th. Wasser (der zimmts. Kalk in 608 Th.). Wie es scheint existiren auch Kalksalze der Atropasäure mit geringerem und leichter zu entfernendem Wassergehalt. Beim Erhitzen der Atropasäure mit chroms. Kali und Schwefelsäure bildet sich Benzoësäure, und auch gegen Brom verhält sie sich wie die Zimmtsäure, sofern sie wie diese 2 At. Brom aufnimmt. — Durch rauchende Salzsäure wird das Atropin,

wie schon Lossen (1) gefunden hat, ebenfalls in Tropin und Atropasäure zerlegt, nur ist die letztere hierbei schwieriger rein zu erhalten.

W. Lossen (2) hat die Resultate Seiner, im Jahresber. f. 1862, 376 vorläufig erwähnten Untersuchung über das Cocaïn nun mitgetheilt. Wir verweisen bezüglich der Darstellung des Cocaïns auf die früheren Berichte (3) und erwähnen hier nur die neueren Beobachtungen. Zur Reinigung des Cocaïns unterwirft man die Lösung des rohen salzs. Salzes der Dialyse, fällt die in dieser Weise von dem Farbstoff befreite Lösung mit kohlens. Natron und krystallisirt die krystallinisch gewordene Base wiederholt aus Alkohol um (4). Ein Pfund guter Cocablätter liefert etwa 1 Grm. Lossen berechnet für das Cocaïn die (auch mit Niemann's Analysen übereinstimmende) Formel $C_{17}H_{21}NO_4$. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet meist krystallisirbare, in Alkohol aber nicht in Aether lösliche Salze, welche bitter schmecken und wie die freie Base auf der Zunge ein vorübergehendes Gefühl der Betäubung hervorbringen. Salzs. Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl, krystallisirt aus Alkohol in kurzen linealförmigen, am Ende gerade abgestumpften Prismen; das Platinsalz, $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl, $PtCl_2$, und das Goldsalz, $C_{17}H_{21}NO_4$, HCl, $AuCl_3$, sind hellgelbe Niederschläge; das schwefels. Salz ist gummiartig und nur langsam krystallinisch werdend; das oxals. Salz krystallisirt rasch; ein saures Salz, Cocaïn.

(1) Jahresber. f. 1864, 442. — Lossen giebt indessen neuerdings (in der unter (2) angeführten Abhandlung) an, daſs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Atropin ein Gemenge verschiedener Säuren entstehe. Zwei dieser Säuren, von welchen die eine wahrscheinlich mit der Atropasäure identisch ist, entsprechen der Formel $C_9H_8O_2$, die dritte der Formel $C_9H_{10}O_3$. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 351; Zeitschr. Chem. 1865, 357; Chem. Centr. 1865, 338; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 31; Bull. soc. chim. [2] IV, 292; Ann. ch. phys. [4] V, 482. — (3) Jahresber. f. 1860, 365. — (4) Die Krystallform des Cocaïns ist von Tschermak (Jahresber. f. 1863, 447) ermittelt.

Cocaïn. $C_{17}H_{21}NO_4$, $C_2H_2O_4$, setzt sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von entwässerter Oxalsäure und Cocaïn mit Aether in federartigen Krystallen ab. Die Auflösung des Cocaïns in Essigsäure hinterläfst beim Verdunsten die reine Base. — Durch starke Salzsäure wird das Cocaïn in *Ecgonin*, Benzoësäure und Methylalkohol zerlegt, entsprechend der Gleichung :



Cocaïn			Ecgonin		Benzoësäure		Methylalkohol
$C_{17}H_{21}NO_4$	$+ 2H_2O$	$=$	$C_9H_{15}NO_3$	$+$	$C_7H_6O_2$	$+$	CH_4O.

Verdampft man Cocaïn mit starker Salzsäure, so krystallisirt Benzoësäure aus, während salzs. Ecgonin gelöst bleibt. Erhitzt man dagegen beide in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so bildet sich auch Chlormethyl und benzoës. Methyl; mit verdünnter Schwefelsäure entsteht die letztere Verbindung ebenfalls. Zur Darstellung des Ecgonins erhitzt man Cocaïn mit concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr bei 100°, bis sich keine Benzoësäure mehr abscheidet, schüttelt dann zur Entfernung der Benzoësäure und des benzoës. Methyls mit Aether, verdampft im Wasserbade zur Trockne und wascht das zurückbleibende salzs. Ecgonin mit absolutem Alkohol. Dieses wird dann in wässeriger Lösung durch Silberoxyd zersetzt und das beim Verdampfen bleibende Ecgonin durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die farblosen glasglänzenden Krystalle sind nach Tschermak's Bestimmung monoklinometrische Prismen mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1 : 0,809 : 0,506, und dem spitzen Axenwinkel = 88°30′. Beobachtet wurde die Combination der Flächen $\infty P \infty . (\infty P \infty) . \infty P . (P \infty) . 0P$ (letztere vorherrschend) und näherungsweise die Neigungen von $\infty P \infty : 0P = 91°30'$; $(\infty P \infty) : 0P = 90°$; $(P \infty) : 0P = 148°$; $\infty P : 0P = 91°$; $\infty P \infty : \infty P = 141°$. Die Krystalle sind denen des Cocaïns sehr ähnlich; sie zeigen an den Enden hemimorphe Ausbildung und besitzen unvollkommene Spaltbarkeit nach 0P. Die Analyse ent-

spricht der Formel $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. Das Ecgonin verliert den Wassergehalt erst bei 120 bis 130°; es schmeckt schwach süfslich bitter und löst sich sehr leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether; die Lösungen reagiren neutral. Wasserfrei schmilzt es unter theilweiser Zersetzung bei etwa 198°. Das Platinsalz, $C_9H_{15}NO_3, HCl, PtCl_2$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol in gelben Flocken oder in orangerothen Spiefsen gefällt. Die wässerige Lösung der Base wird durch Molybdänphosphorsäure gelblich-weifs, durch Goldchlorid gelb (in Alkohol löslich) durch eine Lösung von Jod in Jodkalium kermesbraun (in Alkohol löslich) gefällt; die weingeistige Lösung giebt auch mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür oder Platinchlorid Niederschläge; nicht gefällt wird das Ecgonin durch Pikrinsäure, Gerbsäure und neutrales oder basisch-essigs. Bleioxyd. Bei der Darstellung des Ecgonins tritt noch ein anderer basischer Körper als Nebenproduct auf, dessen Verbindung mit Salzsäure in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Die daraus abgeschiedene Base ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich und bildet grofse, wasserhaltige, noch nicht näher untersuchte Krystalle. — Beim Erhitzen von Ecgonin mit Jodmethyl und Alkohol auf 100° bildet sich kein Methylecgonin, sondern jodwasserstoffs. Ecgonin. Cocaïn.

V. Kletzinsky (1) berechnet für das Solanin, nach einer Analyse der reinen Base und des krystallisirten phosphors. Salzes, die Formel $C_{21}H_{35}NO_7$. Er giebt weiter an, dafs das Solanin in Berührung mit 2 Th. Natriumamalgam und wenig Wasser in Nicotin und in Buttersäure zerfalle; auch bei der Gährung des Solanins mit faulem Käse, Zucker und Kreide bilde sich Nicotin. — Solanin.

(1) In der S. 18 angeführten Schrift, 26; auch Zeitschr. Chem. 1866, 127.

Die Untersuchung von Zwenger und Kind (1) über das Solanin scheint Kletzinsky nicht zu kennen.

Strychnin. Versetzt man, nach R. Gräfinghoff (2), eine siedende alkoholische Lösung von Strychnin und Chlorzink mit etwas Salzsäure, so erstarrt das Filtrat zu einem Brei von irisirenden quadratischen Tafeln des Doppelsalzes $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2$, ZnCl, HCl. Mit 1 Mol. (3,9 pC.) Wasser krystallisirt dieses Salz in glasglänzenden Prismen bei der freiwilligen Verdunstung der weingeistigen Lösung.

Nach F. Ceresoli (3) erhält man reines arsenigs. Strychnin durch Vermischen der heifsen Lösungen von 3,12 Grm. ätzendem Kali, 3,3 Grm. arseniger Säure in 40 Grm. Wasser und von 12 Grm. Strychnin in 2,6 Grm. Schwefelsäure und 20 Grm. Wasser, Verdampfen der vom schwefels. Kali abfiltrirten Flüssigkeit und Behandeln des Rückstands mit absolutem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz beim freiwilligen Verdunsten in mattweifsen, an der Luft verwitternden Würfeln von der Formel $2\,\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2$, $As_2\Theta_3$. 1 Th. des Salzes erfordert 10 Th. siedendes oder 35 Th. kaltes Wasser zur Lösung.

W. A. Tilden (4) findet für das schon von Pelletier (5) beschriebene Jodstrychnin die Formel $\Theta_{21}H_{22}N_2\Theta_2$, HJ, J_2. Es bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen, mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure angesäuerten Strychninlösung mit einer alkoholischen Lösung von Jod und Umkrystallisiren des braunen Niederschlags aus heifsem Alkohol in glänzenden röthlichbraunen Prismen, die beim Trocknen zu einem krystallinischen Pulver zerfallen.

M. A. Gaudin (6) hat einen Versuch beschrieben, das Molecül des schwefels. Chlorstrychnins im Relief oder

(1) Jahresber. f. 1861, 535. — (2) In der S. 427 angeführten Abhandlung. — (3) J. pharm. [4] I, 343; Zeitschr. Chem. 1865, 538. — (4) In der S. 437 angeführten Abhandlung. — (5) Gerhardt's Traité de chimie organ. IV, 171. — (6) Compt. rend. LXI, 483; Instit. 1865, 297.

in einem Körpernetz zu versinnlichen, welches die durch Kugeln bezeichneten Elemente von 2 Mol. Strychnin, 4 Mol. Schwefelsäure, 4 At. Chlor und 16 Mol. Wasser (statt der gefundenen 14 Mol.) enthält. Wir verweisen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung.

W. Preyer (1) hat in dem, vielleicht von *Paullinia cururu* abstammenden Curare eine neue organische Base, das *Curarin*, aufgefunden. Zu seiner Darstellung behandelt man das Curare unter Zusatz von wenig kohlens. Natron mit absolutem Alkohol in der Siedehitze und dann den Destillationsrückstand des alkoholischen Auszugs mit Wasser. Die wässerige, von ungelöst bleibendem Harz getrennte Lösung wird mit Quecksilberchlorid gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die so erhaltene Lösung von unreinem salzs. Curarin durch wiederholtes Fällen mit Quecksilber- oder Platinchlorid gereinigt. Oder man versetzt den wässerigen, vom Harz befreiten und mit Salpetersäure angesäuerten Auszug mit Phosphormolybdänsäure, behandelt den mit Barythydrat eingetrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol und fällt die Base aus dieser Lösung durch einen Ueberschufs von wasserfreiem Aether. Die rasch abfiltrirten, an der Luft leicht braun und ölartig werdenden weifsen Flocken liefern in Chloroform gelöst das reine krystallisirte Curarin. Die Analyse des krystallinischen Platinsalzes führte zu der Formel $\mathrm{G_{10}H_{15}N, PtCl_2}$, wonach die Base sauerstofffrei wäre und die Eigenthümlichkeit zeigte, dafs in dem Platinsalz nicht das salzs. Salz, sondern die Base selbst mit Platinchlorid verbunden ist. Das sehr hygroscopische Curarin schmeckt sehr bitter, krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, schwieriger in

Curarin.

(1) Compt. rend. LX, 1346; Bull. soc. chim. [2] IV, 238; J. pharm. [4] II, 296; Zeitschr. Chem. 1865, 381; Chem. Centr. 1865, 878; Zeitschr. anal. Chem. IV, 448.

Curarin. Chloroform oder Amylalkohol und nicht in wasserfreiem Aether, Benzol, Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff. Es bläut Lackmus nur sehr schwach, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll und bleibend blau, mit concentrirter Salpetersäure purpurroth und mit Schwefelsäure und chroms. Kali (wie das Strychnin, aber beständiger) violett. Von den beim Trocknen leicht braun werdenden Salzen sind das salzs., salpeters., schwefels. und essigs. Salz krystallinisch. — Cl. Bernard (1) fand, dafs das Curarin dieselbe Wirkung auf das Nervensystem ausübt, wie das Curare selbst, nur weit intensiver. Die wässerige Lösung von 0,001 Grm. Curarin bewirkt, unter die Haut eines Kaninchens gebracht, den Tod sehr rasch; von dem Curare waren hierzu 0,020 Grm. erforderlich. — P. Bert (2) giebt an, dafs Phenylalkohol, in der Form einer Emulsion der wässerigen Lösung des Curare oder der eines Strychninsalzes beigemengt, bei subcutaner Anwendung die Absorption und somit die Wirkung dieser Gifte verlangsame. — J. B. Schnetzler (3) beschreibt einige Versuche über die Wirkung des Curare auf Pflanzen (*Urtica urens*, *U. dioica* und *Mimosa pudica*). Das Gift bewirkt weder eine Aenderung der Bewegung des Protoplasma der Brennhaare der Nesseln, noch der Empfindlichkeit der Mimosa.

Berberin. Berberin zerfällt, nach V. Kletzinsky (4), bei der Destillation mit unterchlorigs. Natron in übergehendes Propylamin (Trimethylamin?) und in eine stark gelb färbende stickstofffreie Substanz.

Physostigmin (Eserin). A. Vée (5) schlägt für die von Jobst und Hesse (6) als Physostigmin bezeichnete organische Base den Namen

(1) Compt. rend. LX, 1327; J. pharm. [4] II, 165; Bull. soc. chim. [2] IV, 289. — (2) Instit. 1865, 229; Chem. Centr. 1865, 958. — (3) N. Arch. ph. nat. XXIV, 318. — (4) In der S. 18 angeführten Schrift, 27; auch Zeitschr. Chem. 1866, 120. — (5) Aus einer, bezüglich des physiologischen Theils mit M. Leven bearbeiteten These von A. Vée, Paris 1865 in J. pharm. [4] I, 70; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 1; Chem. News XI, 78. — (6) Jahresber. f. 1864, 454.

Eserin vor, und giebt an, dasselbe nach dem von Stas für die Aufsuchung der Basen vorgeschriebenen Verfahren krystallisirt erhalten zu haben. Es bildet farblose rhombische Blättchen, welche bei 69° schmelzen und sich schon unter 150° zersetzen. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, aber nur wenig in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch und färbt sich an der Luft roth. Das schwefels. Salz lenkt das polarisirte Licht nach links ab; die Lösung wird durch Gerbsäure oder Jodquecksilberkalium weifs, durch Jod braun und durch Goldchlorid gelb gefällt. Alkalien bewirken, unter Absorption von Sauerstoff, eine rothe Färbung der Lösung, welche nach und nach in Gelb, Grün oder Blau übergeht. — F. F. Mayer (1) stellte das Physostigmin durch Fällung des weingeistigen Extracts der Calabarbohne mit Jodquecksilberkalium, Digeriren des Niederschlags mit einer alkalischen Lösung von Zinnoxydul und Schütteln mit Aether dar. Die ätherische Lösung hinterläfst die durch nochmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Versetzen mit Ammoniak und Schütteln mit Aether gereinigte Base als farblose Masse, die mit Säuren krystallisirbare Salze bildet. Physostigmin (Eserin).

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Husemann und W. Marmé (2) enthalten die reifen Samen von *Cytisus Laburnum*, so wie einiger anderen Cytisusarten eine sehr giftige, *Cytisin* genannte Base; in den unreifen Samen und Schoten von *Cytisus Laburnum* findet sich ein anderer, ebenfalls giftiger, nur schwach basischer Körper, der als *Laburnin* bezeichnet wird. Zur Darstellung des Cytisins wird der wässerige, zuvor durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigte und verdampfte Auszug mit Gerbsäure versetzt und der mit Bleioxyd eingetrocknete Niederschlag mit Cytisin und Laburnin.

(1) Aus dem Americ. Journ. of Pharm. in Chem. News XII, 100. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 161; Chem. Centr. 1865, 781; J. pharm. [4] III, 77; Bull. soc. chim. [2] V, 303.

Cytisin und Laburnin. Weingeist behandelt, wo die freie, in das gut krystallisirende salpeters. Salz zu verwandelnde Base in Lösung geht. Durch Zersetzen des salpeters. Salzes mit Bleioxyd und Auskochen des eingetrockneten Gemenges mit absolutem Alkohol erhält man das reine Cytisin als farblose, strahlig-krystallinische zerfliefsliche Masse, welche beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt, stark alkalisch reagirt und starke Säuren vollständig neutralisirt. Das Laburnin erhält man durch Ausfällung des mit Bleiessig gereinigten wässerigen Auszugs mit phosphormolybdäns. Natron und Auskochen des mit Kreide eingetrockneten Niederschlags mit Weingeist. Die zur weiteren Reinigung aus dem Platinsalz abgeschiedene, mit Säuren nicht verbindbare Base bildet grofse, aus monoklinometrischen Prismen bestehende wasserhaltige Krystalldrusen. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, nur schwierig in absolutem Alkohol, kaum in Aether und entwickelt schon in der Kälte mit Kali Ammoniak.

Porphyrin und Chlorogenin. O. Hesse (1) hat in einer von Ihm näher beschriebenen australischen Rinde zwei neue organische Basen, das *Porphyrin* und *Chlorogenin*, aufgefunden. Zu ihrer Darstellung wurde der stark bitter schmeckende, concentrirte, mit Schwefelsäure angesäuerte wässerige Auszug mit Quecksilberchlorid versetzt, wodurch das Chlorogenin gefällt wird. Aus dem mittelst Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreiten Filtrat erhält man das Porphyrin durch Neutralisiren mit Ammoniak, Fällen der verdampften Flüssigkeit mit kohlens. Natron und Schütteln mit Aether. Letzterem wird die Base durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entzogen und durch nochmalige Fällung mit kohlens. Natron, Lösen in Aether und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das auch in Wasser und

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 40; Zeitschr. Chem. 1866, 44; Chem. Centr. 1866, 175.

Alkohol lösliche Porphyrin als ein Firniſs zurück, der aus Alkohol theilweise in dünnen weiſsen Prismen krystallisirt. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken sehr bitter. Es schmilzt bei 87°,2, erstarrt wieder amorph und färbt sich mit concentrirter Salpetersäure characteristisch purpurroth. Mit Schwefel- oder Salzsäure bildet es neutrale Salze, deren Lösungen, ähnlich wie die der Chininsalze, bei Zusatz von etwas Säure das Licht mit intensiv blauer Farbe reflectiren. Das in Alkohol und Wasser leicht lösliche schwefels. Salz krystallisirt theilweise in dünnen Prismen; das jodwasserstoffs. Salz, das Quecksilberchlorid-, Platinchlorid- und Goldchlorid-Doppelsalz sind gelbe oder weiſse Niederschläge. In dem sauren schwefels. Salz erzeugt zweifach-chroms. Kali eine blutrothe, unter Bildung eines gelben Niederschlags wieder verschwindende Färbung. — Das Chlorogenin wird aus dem oben erwähnten Quecksilberchlorid-Niederschlag durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Fällen des stark verdampften Filtrats mit Barytwasser, Lösen des getrockneten Niederschlags in Alkohol, Neutralisiren mit Schwefelsäure und nochmaliges Fällen aus der verdampften Flüssigkeit mit Ammoniak erhalten. Es ist ein kaffeebraunes amorphes Pulver, welches sich nur frisch gefällt in Wasser und Säuren leicht löst; es ist in concentrirtem Ammoniak nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in verdünntem Ammoniak, in Fuselöl und namentlich in Chloroform; die Lösung in letzterem erscheint im durchfallenden Licht braunroth, im reflectirten grün. Es schmeckt sehr bitter und bewirkt Unbehaglichkeit und Reiz zum Erbrechen. Die Analyse entspricht der Formel $C_{42}H_{20}N_2O_8 + 2HO$. Das schwefels. Salz ist eine amorphe braune Masse; das chroms. Salz, $C_{42}H_{20}N_2O_8$, HO, Cr_2O_6, ist ein gelber, leicht zersetzbarer Niederschlag; eben so das jodwasserstoffs. Salz, das Goldsalz, das Platinsalz, $C_{42}H_{20}N_2O_8$, HCl, $PtCl_2$, und das Quecksilbersalz, $C_{42}H_{20}N_2O_8$, HCl, HgCl. Das

Porphyrin und Chlorogenin.

Chlorogenin ist das wirksame und färbende Princip der Rinde, die etwa $2^1/_2$ pC. davon enthält.

Wrightin (Conessin).

R. Haines (1) theilt mit, dafs er die von Stenhouse (2) Wrightin genannte amorphe, stark bitter schmeckende Base schon 1858 in der Rinde der *Wrightia antidysenterica* (Conessirinde) aufgefunden und auch kurz beschrieben habe (3). Er schlägt vor, dieselbe *Conessin* zu nennen und berechnet aus einer Analyse der reinen Base und des Platinsalzes die noch näher festzustellenden Formeln $C_{26}H_{21}NO$ oder $C_{25}H_{22}NO$.

Alkohole und dahin Gehöriges. Siedepunkt isomerer zusammengesetzter Aether.

J. A. Wanklyn (4) macht darauf aufmerksam, dafs die Siedepunkte einiger isomerer zusammengesetzter Aether von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ nicht gleich sind, wie sie es nach der Regel von Kopp sein sollten. So siede nach Seiner Bestimmung valerians. Aethyl bei 133° und essigs. Amyl bei 140°. Eben so ergebe sich für mehrere homologe Reihen keine stetige Zunahme des Siedepunktes, wie z. B. bei :

	Siedep.	Diff.		Siedep.	Diff.
Jodmethyl	43°	30°	Zinkmethyl	46°	73°
Jodäthyl	73°		Zinkäthyl	119°	
Jodamyl	146°	3 × 24°,3	Zinkamyl	220°	3 × 33°,7.

Tertiäre Alkohole.

A. Butlerow (5) hat in analoger Weise wie den Pseudobutylalkohol (6) noch drei weitere tertiäre Alkohole

(1) Pharm. J. Trans. [2] VI, 432. — (2) Jahresber. f. 1864, 456. — (3) Transactions of the medical and physical society of Bombay (new ser.) IV (proceedings), 28. — (4) Chem. Soc. J. [2] III, 30; Bull. soc. chim. [2] IV, 187; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 38; Zeitschr. Chem. 1865, 352; Chem. Centr. 1865, 448. — (5) Bull. soc. chim. [2] V, 17; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 614; Chem. Centr. 1866, 273. — (6) Jahresber. f. 1864, 496.

dargestellt. Das *Methyldiäthylcarbinol*, $C_6H_{14}O$, entsteht aus Chloracetyl und Zinkäthyl; das damit isomere *Propyldimethylcarbinol*, $C_6H_{14}O$, aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl, und das *Propyldiäthylcarbinol*, $C_8H_{18}O$, aus Chlorbutyryl und Zinkäthyl. Aus der Synthese ergeben sich für diese Alkohole die nachstehenden Formeln: Tertiäre Alkohole.

Methyldiäthyl-carbinol	Propyldimethyl-carbinol	Propyldiäthyl-carbinol
$\left.\begin{matrix}[C(CH_3)(C_2H_5)_2] \\ H\end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix}[C(C_3H_7)(CH_3)_2] \\ H\end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix}[C(C_3H_7)(C_2H_5)_2] \\ H\end{matrix}\right\} O$
Siedep. 119-121^0	114-117^0	145-155^0.

Je nachdem man das Product der Einwirkung von 1 Mol. des Chlorürs auf 2 Mol. Zinkäthyl oder -methyl unmittelbar oder erst nach einigen Tagen mit Wasser behandelt, erhält man Acetone oder die tertiären Alkohole. So bildet sich aus Chloracetyl und Zinkmethyl bei unmittelbarer Behandlung mit Wasser gewöhnliches Aceton; aus Chloracetyl und Zinkäthyl eine bei etwa 80^0 siedende, leicht mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbare Flüssigkeit (wahrscheinlich *Methyläthylaceton*, $C_4H_8O = CH_3, CO, C_2H_5$); aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl bei 95^0 siedendes, ebenfalls mit zweifach-schwefligs. Natron verbindbares *Propylmethylaceton*, $C_5H_{10}O = C_3H_7, CO, CH_3$; und endlich aus Chlorbutyryl und Zinkmethyl bei etwa 115^0 siedendes, mit zweifach-schwefligs. Natron keine krystallinische Verbindung erzeugendes *Propyläthylaceton*, $C_6H_{12}O = C_3H_7, CO, C_2H_5$. Erwärmt man dagegen das nach einigen Tagen zähflüssig gewordene Product einige Zeit auf dem Wasserbad, so entwickelt es bei der Behandlung mit Wasser viel brennbares Gas und bei der Destillation der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit geht nun der tertiäre Alkohol über, welcher, nach der Entfernung eines Acetongehaltes mittelst zweifach-schwefligs. Natron, durch Destillation über geglühtes kohlens. Kali gereinigt wird. Die so erhaltenen Alkohole sind in ihren Eigenschaften dem Pseudobutylalkohol sehr ähnlich; sie sind etwas dickflüssig, leichter als Wasser und etwas löslich darin; sie riechen

Tertiäre Alkohole.

alkohol- und zugleich campherartig und keiner derselben erstarrt in einer Kältemischung. Mit Fünffach-Chlorphosphor liefern sie eigenthümlich und unangenehm riechende, bei der Destillation theilweise zersetzbare Chloride, deren Chlorgehalt den nachstehenden Formeln entspricht :

Aus	Methyldiäthyl-carbinol	Propyldimethyl-carbinol	Propyldiäthyl-carbinol
Chlorid	$C_6H_{13}Cl$	$C_6H_{13}Cl$	$C_8H_{17}Cl$
Siedep. (annähernd)	110°	100°	155°.

Bei der Oxydation durch ein Gemenge von 3 Th. zweifach-chroms. Kali, 1 Th. Schwefelsäure und 2 bis 4 Th. Wasser lieferte Trimethylcarbinol Essigsäure und Propionsäure, neben wenig Kohlensäure und Butylen; Methyldiäthylcarbinol gab (aufser Kohlensäure und einem dem Hexylen ähnlichen Kohlenwasserstoff) nur Essigsäure; Propyldimethylcarbinol dagegen ein Gemenge von Essigsäure und Propionsäure.

Aether der Borsäure.

Die dreibasischen Methyl-, Aethyl- oder Amyl-Aether der Borsäure bilden sich, nach H. Schiff und E. Bechi (1), im Widerspruch mit der Angabe von Ebelmen (2), leicht beim Erhitzen von wasserfreier Borsäure mit überschüssigem Alkohol auf 120° :



$$B_2O_3 + 3\,C_nH_{2n+2}O = B(C_nH_{2n+1})_3O_3 + BH_3O_3.$$

Nach Entfernung des Alkoholüberschusses behandelt man das Destillat mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich zwei Schichten bilden, von welchen die obere (neben etwas Alkohol und einer Spur Schwefelsäure) den Aether enthält. Erhitzt man die dreibasischen Aether der Borsäure mit wasserfreier Säure, so bilden sich die einbasischen Aether :



$$B(C_nH_{2n+1})_3O_3 + B_2O_3 = 3\,B(C_nH_{2n+1})O_2.$$

Beim Erhitzen der Alkohole mit einem Ueberschufs der

(1) Compt. rend. LXI, 697; Bull. soc. chim. [2] V, 372; Zeitschr. Chem. 1865, 720; J. pr. Chem. XCVIII, 182; Chem. Centr. 1866, 24. — (2) Berzelius' Jahresber. XXV, 751; XXVII, 506.

Aether der Borsäure.

wasserfreien Borsäure bilden sich demnach Gemenge der ein- und dreibasischen Aether, die durch Destillation von einander getrennt werden, wo der einbasische Aether gemengt mit wasserfreier Borsäure im Rückstand bleibt. Entwässerter Aether entzieht dem letzteren nur den einbasischen Borsäureäther. Alkohole erzeugen mit den einbasischen Borsäureäthern unter lebhafter Einwirkung die dreibasischen Verbindungen. Bei Anwendung verschiedener Alkohole lassen sich so die gemischten Formen, wie bors. Methyl-Aethyl oder bors. Aethyl-Amyl erhalten. Die einbasischen Aether der Borsäure sind schwere Flüssigkeiten, welche sich beim Erhitzen in dreibasische und dreifach-saure Aether spalten :

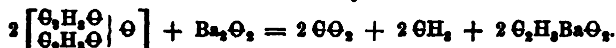


$$4[B(\Theta_nH_{2n+1})\Theta_2] = B(\Theta_nH_{2n+1})_3\Theta_3 + B_3(\Theta_nH_{2n+1})\Theta_5.$$

Bei den Methyl- oder Aethylverbindungen erfolgt diese Spaltung erst bei 250 bis 290^0 vollständig. Die dreifach-bors. Aether sind glasartige Substanzen, die in hoher Temperatur wasserfreie Borsäure hinterlassen und mit Alkoholen in dreibasische oder in die gemischten Aether übergehen. Die nicht gesättigten Borsäureäther verbinden sich weder mit Aethyloxyd, noch mit Jodäthyl; Fluor- oder Chlorbor scheint dagegen auf die dreibasischen Aether einzuwirken.

Methylverbindungen. Methyl.

Das von Brodie (1) zur Darstellung des Acetylsuperoxyds angewendete Gemenge von Baryumsuperoxyd und Essigsäure-Anhydrid entwickelt, nach P. Schützenberger (2), bei Anwendung eines Ueberschusses von Baryumsuperoxyd und beim Erhitzen unter Bildung von essigs. Baryt eine reichliche Menge von Gas, welches auf 2 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Methyl enthält :

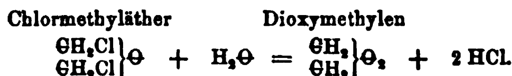


$$2\left[\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\right] + Ba_2\Theta_2 = 2\,\Theta\Theta_2 + 2\,\Theta H_3 + 2\,\Theta_2H_3Ba\Theta_2.$$

(1) Jahresber. f. 1863, 317. — (2) Compt. rend. LXI, 487; Bull. soc. chim. [2] V, 278; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 88; Zeitschr. Chem. 1865, 703; Chem. Centr. 1865, 1040; J. pr. Chem. XCVI, 480; Phil. Mag. [4] XXX, 359.

Chlormethyläther.

A. Butlerow (1) fand, dafs sich bei der Darstellung des gechlorten Methyläthers nach Regnault's Verfahren zwischen 50 und 145° siedende Producte bilden, von denen nur die bei 105° übergehende Portion einen der Formel $C_2H_4Cl_2O = (CH_2Cl)_2O$ entsprechenden Chlorgehalt zeigte. Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich dieser gechlorte Methyläther unter Bildung von Dioxymethylen, $C_2H_4O_2$, Salzsäure und Ameisensäure. Die Entstehung des durch sein Verhalten gegen Baryt oder Kalk leicht erkennbaren Dioxymethylens erklärt sich durch die Gleichung :



Chlormethyläther — Dioxymethylen

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}O + H_2O = \left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HCl.$$

Methyl- und Aethylverbindungen des Siliciums.

C. Friedel und J. M. Crafts (2) haben, im Anschlufs an Ihre früheren Untersuchungen (3), auch das Siliciummethyl so wie einige Methyläther der Kieselsäure dargestellt. Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Chlorsilicium auf 180 bis 200° bildet sich zwar, neben Quecksilbermethylchlorür, etwas Siliciummethyl; leichter erhält man jedoch dasselbe, wenn man das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Zinkdrehspäne bei 120° (unreines Zinkmethyl) unmittelbar mit einer äquivalenten Menge von Chlorsilicium zuerst während 12 Stunden auf 120° und dann etwa 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach guter Abkühlung durch Eis wird der Inhalt des Digestors der Destillation unterworfen und das in ebenfalls abgekühlten Vorlagen aufgefangene Destillat, nach dem Waschen mit Kalilauge, rectificirt. Das so erhaltene *Siliciummethyl*, $Si(C_2H_3)_4$, ist eine klare, bei 30 bis 31° siedende Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und

(1) Bull. soc. chim. [2] V, 38; Zeitschr. Chem. 1865, 618; Chem. Centr. 1866, 480. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 356; Compt. rend. LX, 970; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 203; Zeitschr. Chem. 1865, 430; J. pr. Chem. XCVIII, 124; Chem. Centr. 1865, 780; Sill. Am. J. [2] XLI, 113. — (3) Jahresber. f. 1863, 479.

Methyl- und Aethylverbindungen des Siliciums.

mit heller Flamme unter Verbreitung eines aus Kieselsäure bestehenden Rauches verbrennt. Die Dampfdichte wurde = 3,058 gefunden (ber. 3,045). Die Siedepunktsdifferenz zwischen Siliciumäthyl und -methyl beträgt 122°. — Bei 20stündigem Erhitzen von kiesels. Aethyl mit reinem Holzgeist auf 210° bildet sich (auch bei Anwendung eines grofsen Ueberschusses des letzteren) als Hauptproduct das zwischen 143 und 147° siedende *kiesels. Aethylmethyl*, $Si(\text{Є}H_3)_2(\text{Є}_2H_5)_2\Theta_4$. Vollkommen durch wiederholte Destillation über Natrium und dann über wasserfreie Phosphorsäure entwässerter Holzgeist verhält sich gegen Chlorsilicium gerade so wie absoluter Alkohol. Beim allmäligen Eingiefsen desselben in einen Chlorsilicium enthaltenden Kolben bildet sich fast nur das normale kiesels. Methyl; ist der Holzgeist nicht ganz wasserfrei, so bildet sich auch der höher siedende Aether mit 6 At. Methyl. Das normale kiesels. Methyl, $Si(\text{Є}H_3)_4\Theta_4$, ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 120 bis 122°, dem spec. Gew. 1,0589 bei 0° und der Dampfdichte 5,264 (gef. 5,380). Es löst sich ziemlich leicht in Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche erst nach einigen Wochen gallertartige Kieselsäure absetzt. Das *disiliciums. Hexamethyl* (*disilicate hexamethylique*), $Si_2(\text{Є}H_3)_6\Theta_7$, bildet sich, wie oben schon erwähnt, bei der Darstellung des normalen Aethers mit nicht völlig entwässertem Holzgeist, oder auch durch Erhitzen des normalen Aethers mit Holzgeist, dem die theoretisch nöthige Menge Wasser zugesetzt ist. Es hat ähnliche Eigenschaften wie die normale Verbindung, siedet aber bei 201 bis 202°,5. Das spec. Gew. ist = 1,1441 bei 0°, die Dampfdichte = 8,93 (gef. 9,19).

C. Friedel und J. M. Crafts (1) haben ferner aus

(1) Compt. rend. LXI, 792; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 19; Zeitschr. Chem. 1865, 725; J. pr. Chem. XCVIII, 50; Chem. Centr. 1865, 1146; J. pharm. [4] II, 460.

Methyl- und Aethylverbindungen des Siliciums.

dem Siliciumäthyl einen neuen siliciumhaltigen Alkohol dargestellt. Leitet man Chlor in abgekühltes Siliciumäthyl, so wird die Flüssigkeit Anfangs gelb und dann unter Entwickelung von Salzsäure (und ohne dafs Chloräthyl entsteht) plötzlich wieder farblos. Destillirt man, nach nicht zu langer Einwirkung, das Product und behandelt dann, unter öfterer Wiederholung dieses Verfahrens, den unterhalb 160° siedenden Antheil von Neuem mit Chlor, so erhält man schliefslich eine bei 180 bis 220° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich durch fractionirte Destillation eine kleine Menge von bei etwa 185° siedendem *Monochlorsiliciumäthyl*, $SiG_8H_{19}Cl$, isoliren läfst. Der gröfsere Theil geht bei 190 bis 195° über und hat die Zusammensetzung eines Gemenges von gleichen Aeq. Mono- und Dichlorsiliciumäthyl; bei weiterer Destillation nähert sich die Zusammensetzung des Destillats der des Dichlorsiliciumäthyls, bei 230° tritt Zersetzung ein. Erhitzt man den zwischen 180 und 200° übergegangenen Antheil des Products mit essigs. Kali und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°, so wird lediglich das Dichlorsiliciumäthyl angegriffen. Der Röhreninhalt scheidet beim Vermischen mit Wasser ein ölartiges Liquidum ab, welches (nach dem Waschen mit Wasser) mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Es lösen sich hierbei die ätherartigen Verbindungen (darunter auch das aus dem Dichlorsiliciumäthyl entstandene *Triäthylsiliciumoxyd*, $Si_2(G_2H_5)_6\Theta$), während das Monochlorsiliciumäthyl ungelöst bleibt. Dieses letztere wird der Destillation unterworfen, und der bei 180 bis 190° übergehende, fast die ganze Menge betragende Antheil von Neuem mit einer alkoholischen Auflösung von essigs. Kali einige Stunden auf 180° erhitzt. Der mit abgeschiedenem Chlorkalium gemengte Röhreninhalt liefert beim Vermischen mit Wasser ein ölartiges Product, das zur Entfernung von unzersetztem Chlorsiliciumäthyl mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird. Die gebildete Lösung scheidet beim vorsichti-

gen Eingiefsen in Wasser eine Flüssigkeit ab, welche zwischen 208 und 214° siedet und deren Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ entspricht, also einem Aether der Essigsäure, worin der Rest SiC_8H_{19} als einatomiges Radical fungirt. Friedel und Crafts bezeichnen diesen Aether als *essigs. Siliconony l* (1). Es riecht schwach nach Essigsäure und verbrennt unter Verbreitung von Kieselsäure mit leuchtender Flamme. Behandelt man dasselbe bei 120 bis 130° mit einer Lösung von Kali in wässerigem Weingeist (wässeriges Kali ist selbst bei 180° ohne Einwirkung), so bildet sich der *Silicononylalkohol*, $\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$, als in Wasser unlösliche, campherartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 190°. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu einer gallertartigen Substanz, welche durch Wasser unter Rückbildung des ursprünglichen Alkohols zersetzt wird. **Methyl- und Aethylverbindungen des Siliciums.**

Aluminium-Methyl und -Aethyl. G. B. Buckton und W. Odling (2) haben, um Anhaltspunkte zur Feststellung des Moleculargewichts des Aluminiumchlorids und damit des Aluminiums selbst zu gewinnen, die schon von Cahours (3) beschriebenen Verbindungen des Aluminiums mit Aethyl und Methyl in gröfserer Menge, und zwar durch Zerlegung des Quecksilber-Aethyls oder -Methyls mittelst Aluminium dargestellt und untersucht. — *Aluminium-Aethyl*, $Al(C_2H_5)_3$ (gef. Dampfdichte bei 234° = 4,5; ber. 3,9), bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von Quecksilberäthyl mit einem Ueberschufs von dünnem Aluminiumblech in verschlossenen

(1) Sofern die Atomgruppe SiC_8H_{19} als Nonyl, C_9H_{19}, betrachtet werden kann, in welchem 1 At. Kohlenstoff durch Silicium vertreten ist. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 19; Phil. Mag. [4] XXIX, 316; Chem. News IX, 61; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 109; Zeitschr. Chem. 1865, 285; Chem. Centr. 1865, 391; J. pr. Chem. XCVII, 248; Ann. ch. phys. [4] IV, 492; Bull. soc. chim. [2] IV, 87; Instit. 1866, 40; Sill. Am. J. [2] XXXIX, 345. — (3) Jahresber. f. 1859, 417.

Aluminium-Methyl und -Aethyl. Röhren im Wasserbade. Das über Aluminium destillirte und im Wasserstoffstrom rectificirte Product ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von dem constanten Siedepunkt 194°. Es erstarrt nicht bei —18°, stöfst an der Luft dichte weifse Dämpfe aus, entzündet sich in dünnen Schichten von selbst und verbrennt mit bläulicher rothgesäumter Flamme, unter Verbreitung eines starken Rauchs von Thonerde. Durch Wasser wird es mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt; Jod erzeugt damit jodhaltige Körper und Jodäthyl; an trockener Luft entsteht unter Absorption des Sauerstoffs ein Körper, der wie es scheint mit dem aus Boräthyl (1) sich bildenden verwandt ist. — *Aluminium-Methyl* bildet sich, und zwar leichter als die Aethylverbindung, beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Aluminium. Es ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, die etwas über 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei 130° siedet und an der Luft unter Verbreitung von durch Rufs gefärbten Thonerdeflocken verbrennt. Die Analyse führte zur Formel $Al(CH_3)_3$. Die Dampfdichte wurde bei 220 bis 240° = 2,8, bei 160 bis 163° = 3,9 bis 4,1 und bei dem Siedepunkt der Verbindung selbst = 4,3 bis 4,4 gefunden; letztere Zahl nähert sich mehr der aus der Formel $Al_2(CH_3)_6$ berechneten (2).

Aethyl- und Aethylenverbindungen. Aethylalkohol. Einer Untersuchung von D. Mendelejeff (3) über die Verbindung des Weingeists mit Wasser entnehmen wir die folgenden Ergebnisse. Zur Darstellung des absoluten Alkohols eignet sich insbesondere der hierzu von Berthelot und Péan de Saint-Gilles (4) vorgeschlagene Aetzbaryt. Man wendet auf 1 Liter Alkohol

(1) Jahresber. f. 1860, 386; f. 1862, 395. — (2) Vgl. auch die Bemerkungen von A. W. Williamson (Lond. R. Soc. Proc. XIV, 74; Phil. Mag. [4] XXIX, 395; Chem. News XI, 111). — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 257; Chem. Centr. 1866, 224; Phil. Mag. [4] XXXI, 137; Bull. soc. chim. [2] V, 445; J. pharm. [4] II, 481. — (4) Jahresber. f. 1862, 392.

etwa 200 Grm. Baryt an und destillirt nach eintägigem Stehen (wenn die überstehende Flüssigkeit gelb erscheint) unmittelbar von dem Baryt ab. Bei längerem Stehen färbt sich der Alkohol in Berührung mit dem Baryt orangeroth und das Destillat hat dann ein höheres spec. Gewicht. Ausgeglühte Potasche, Chlorcalcium und wasserfreier Kupfervitriol eignen sich zum Entwässern eines schwachen Alkohols, es lassen sich damit jedoch nicht die letzten Antheile von Wasser entfernen, sofern man einen Alkohol von höchstens 99 pC. erhält. Natrium läfst sich zum Entwässern nicht gebrauchen; das Destillat enthält stets Natrium und bei Anwendung von Natriumamalgam geht auch etwas Quecksilber mit über. Das praktischste Mittel bleibt der Aetzkalk. Man läfst den Alkohol, der mindestens ein spec. Gew. von 0,792 bei 20° haben mufs, mit den aus der Flüssigkeit hervorragenden Stücken des Kalks zwei Tage in Berührung, oder man erwärmt, wenn man schon nach wenigen Stunden abdestilliren will, vorher $^1/_2$ Stunde lang auf 50 bis 60°. Setzt man dem Kalk etwas Aetzbaryt zu, so läfst sich der Punkt der völligen Entwässerung an der eintretenden gelben Farbe leicht erkennen. Nur das mittlere Destillat ist ganz wasserfrei. Der Siedepunkt des absoluten Alkohols liegt nach Mendelejeff's Bestimmung bei 78°,303; für das spec. Gew. (bezogen auf Wasser von 4°) bei verschiedenen Temperaturen wurden die folgenden Zahlen ermittelt: Aethylalkohol.

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Spec. Gew.	0,80625	0,80207	0,79788	0,79367	0,78945	0,78522	0,78096.

Das Maximum der Contraction beim Mischen von Alkohol und Wasser tritt ein, wenn das Gemenge entsprechend der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$, 45,88 pC. (berechn. 46 pC.) Alkohol enthält. Für das spec. Gew. des wasserhaltigen Alkohols giebt Mendelejeff die nachstehende Tabelle:

Aethyl-Alkohol.

Gewichts-pC. Alkohol	Spec. Gew. des wässerigen Alkohols*) bei 0°	10°	20°	30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82282
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

*) Wasser bei 4° = 100000.

Aethyl-Aether.

Eine Abhandlung von J. Regnauld und Adrian (1) enthält (aufser der nach dem im Jahresber. f. 1864, 732 angedeuteten Verfahren ermittelten Zusammensetzung käuflicher Aetherproben) einige Versuche über die Reinigung und Rectification des Aethers, so wie eine Anzahl von Tabellen, in welchen die Menge von Alkohol angegeben ist, die dem käuflichen Aether von bekanntem spec. Gew. zugesetzt werden mufs, um eine Mischung beider von bestimmtem gröfserem Alkoholgehalt zu erzielen.

Salpeters. Aethyl.

G. C. Wittstein (2) fand, dafs ein beim Einleiten einer Mischung von Ammoniak und Weingeistdampf in Salpetersäure gebildeter Körper im Wesentlichen aus salpeters. Aethyl (Siedep. 87°,2; spec. Gew. 1,0948 bei 17°) bestand.

(1) J. pharm. [4] I, 81. — (2) Vieteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 198; Arch. Pharm. [2] CXXIV, 1; N. Jahrb. Pharm. XXIV, 1; Chem. Centr. 1865, 576; Zeitschr. Chem. 1865, 708.

Phosphors. Aethyl.

Phosphors. Aethyl erhält man, nach H. Limpricht (1), entsprechend der Gleichung :



$$3\,C_2H_5NaO + POCl_3 = 3\,NaCl + P(C_2H_5)_3O_4$$

durch vorsichtiges Vermischen von Phosphoroxychlorid mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol, die mit wasserfreiem Aether verdünnt ist. Nach dem Abfiltriren des Chlornatriums wird die Lösung im Wasserbad verdunstet und der Rückstand der Destillation unterworfen. Das übergehende phosphors. Aethyl, $P(C_2H_5)_3O_4$, ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, von dem spec. Gew. 1,072 bei 12^0 und dem Siedep. 215^0; es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether und zersetzt sich in wässeriger Lösung nur sehr langsam. Die nach dem Verfahren von Clermont (2) und von Vögeli (3) dargestellte Verbindung siedet ebenfalls bei 215^0. — L. Carius (4), welcher früher (5) den Siedepunkt des durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf absoluten Alkohol nach der Gleichung :



$$P_2O_5 + 5\,C_2H_6O = P(C_2H_5)_3O_4 + PH(C_2H_5)_2O_4 + 2\,H_2O$$

entstehenden neutralen phosphors. Aethyls bei 138 bis 143^0 gefunden hatte, bestätigt jetzt die Angabe Limpricht's in Betreff des Siedepunktes. Am besten erhält man das phosphors. Aethyl, wenn man die wasserfreie Phosphorsäure in einem gut verschliefsbaren Gefäfs mit 3 bis 4 Vol. wasser- und alkoholfreiem Aether übergiefst und nun halb so viel absoluten Alkohol zufügt, als für die ganze Menge der Phosphorsäure nöthig wäre. Es bildet sich sehr rasch neutrales phosphors. Aethyl und Diäthylphosphorsäure, welche sich im Aether lösen, während die übrige Phosphorsäure mit dem gebildeten Wasser als zähe Masse un-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 347; J. pr. Chem. XCVI, 256; Zeitschr. Chem. 1865, 474; Chem. Centr. 1865, 653; Bull. soc. chim. [2] V, 372. — (2) Jahresber. f. 1854, 561. — (3) Jahresber. f. 18^{47}/$_{48}$, 694. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 121; Zeitschr. Chem. 1866, 94. — (5) In der im Jahresber. f. 1861, 581 citirten Schrift.

gelöst bleibt. Durch Destillation der abgegossenen, vom Aether befreiten Flüssigkeit erhält man dann reichliche Mengen von phosphors. Aethyl, welches sich indessen mit Wasser ziemlich rasch unter Bildung von Diäthylphosphorsäure zersetzt.

Aethylphosphors. Salze. A. H. Church (1) hat einige Verbindungen der durch Digestion von glasartiger Phosphorsäure mit 90procentigem Alkohol entstehenden Aethylphosphorsäure, $(\Theta_2H_5)H_2P\Theta_4$, untersucht. — *Aethylphosphors. Baryt*, $(\Theta_2H_5)Ba_2P\Theta_4 + 6H_2\Theta$, ist wie mehrere andere äthylphosphors. Salze in Wasser von 70° oder selbst von 15° leichter löslich als in siedendem Wasser. Bringt man das krystallisirte Salz in die siedend gesättigte Lösung, so wird es perlmutterglänzend und geht unter Verlust von $^5/_6$ des Wassergehaltes in das Salz $(\Theta_2H_5)Ba_2P\Theta_4 + H_2\Theta$ über; in Berührung mit kaltem Wasser nimmt das letztere Salz unter bedeutender Vermehrung des Volums die ursprüngliche Wassermenge wieder auf. Durch Verdampfen der Lösung bei 50 bis 60° bildet sich ein Salz von der Formel $(\Theta_2H_5)Ba_2P\Theta_4 + 7H_2\Theta$. Vermischt man die bei 70° gesättigte Lösung des Barytsalzes mit essigs. Blei oder salpeters. Silber, so bilden sich Niederschläge der entsprechenden Metallsalze. Das in kaltem Wasser fast unlösliche, aus heifsem Wasser krystallisirbare Bleisalz wird bei 130 bis 150° wasserfrei. Das Silbersalz, $(\Theta_2H_5)Ag_2P\Theta_4 + H_2\Theta$ (bei 100°), krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden, am Licht sich schwärzenden Blättchen. Durch heifse Digestion des Silbersalzes mit der äquivalenten Menge von reinem Eisenchlorid entsteht eine silberfreie, blafsgelbe Lösung, welche beim Erhitzen zum Sieden strohgelbes, *äthylphosphors. Eisenoxyd*, $(\Theta_2H_5)_3Fe_4P_3\Theta_{12} + 3H_2\Theta$, absetzt. Durch Erhitzen einer bei 60° gesättigten und ein bekanntes Verhältnifs von äthylphosphors. Eisenoxyd und Thonerde ent-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 520.

haltenden Lösung, sowie durch partielle Fällung dieser Lösung mit Alkohol, sowie endlich durch Einwirkung einer Mischung von Eisen- und Aluminiumchlorid auf äthylphosphors. Silber wurden Salze von constanter, den Formeln $(C_2H_5)_3Fe_2AlP_3O_{12} + 3H_2O$ oder $(C_2H_3)_3Fe_2Al_2P_3O_{12} + 3H_2O$ entsprechender Zusammensetzung erhalten, aus deren Existenz Church folgert, dafs die für das Eisensalz gegebene Formel (in der Fe = 28) die wahre sei. Durch Digestion einer warm gesättigten Lösung von äthylphosphors. Baryt mit einer Mischung von schwefels. Eisenoxydul und -Eisenoxyd und Vermischen des Filtrats mit starkem Weingeist bis zur beginnenden Trübung wird eine Lösung erhalten, die beim Stehen einen grünlichweifsen, etwas krystallinischen Niederschlag absetzt, dessen Zusammensetzung nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist und Trocknen im leeren Raum, auch bei wechselnden Bedingungen in der Darstellung, der Formel $(C_2H_5)_3Fe_2Fe_3P_3O_{12} + 3H_2O$ entspricht. Die nämliche Verbindung bildet sich auch, wenn eine concentrirte Lösung von Eisenoxydulhydrat in Aethylphosphorsäure durch Alkohol gefällt wird. — *Aethylphosphors. Uranyl*, $(C_2H_5)(U_2O)_2PO_4 + H_2O$, bildet sich durch Digeriren von reinem Uranoxyd mit verdünnter Aethylphosphorsäure bei 60 bis 70° und Erhitzen des etwas verdampften Filtrats zum Sieden. Das Salz scheidet sich als eine hellgelbe, gallertartige, amorph eintrocknende Masse ab, die bei 100° in Wasser weniger löslich ist, als bei 60 oder 70°. — *Aethylphosphors. arsenige Säure*, $(C_2H_5)_3As_2P_3O_{12}$, erhält man durch Einwirkung von Arsenchlorür auf trockenes äthylphosphors. Blei, zweckmäfsiger durch Verdampfen einer heifs bereiteten Auflösung von arseniger Säure in Aethylphosphorsäure. Die Verbindung setzt sich in schönen federartigen Krystallen ab, welche durch Wasser in arsenige Säure und Aethylphosphorsäure zersetzt werden. Arsenige Säure löst sich in der Siedehitze reichlich in gewöhnlicher Phosphorsäure, aus der erkaltenden Lösung

Aethylphosphors. Salze.

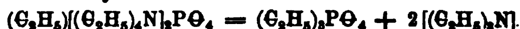
Aethylphosphors. Salze.

krystallisirt aber nur octaëdrische arsenige Säure. — *Aethylphosphors. Tetrāthylamin*, $(C_2H_5)[(C_2H_5)_4N]_2PO_4$, bildet sich nach der Gleichung :



$$(C_2H_5)Ag_2PO_4 + 2[(C_2H_5)_4NJ] = (C_2H_5)[(C_2H_5)_4N]_2PO_4 + 2AgJ$$

beim Erhitzen einer Lösung von äthylphosphors. Silber mit der entsprechenden Menge von Teträthylammoniumjodür und Verdampfen des Filtrats, zuletzt im leeren Raum. Es ist ein nach und nach krystallinisch erstarrender Syrup. Die in Wasser äufserst leicht löslichen Krystalle werden beim längeren Trocknen, wahrscheinlich unter Verlust an Krystallwasser undurchsichtig. Oberhalb 100° zerfällt das Salz sehr leicht in Triäthylamin und phosphors. Aethyl :



$$(C_2H_5)[(C_2H_5)_4N]_2PO_4 = (C_2H_5)_3PO_4 + 2[(C_2H_5)_3N]$$

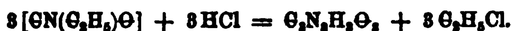
Aethylphosphors. Quecksilberoxydul, $(C_2H_5)Hg_2PO_4 + H_2O$, erhält man durch Vermischen einer concentrirten Lösung von äthylphosphors. Kali mit salpeters. Quecksilberoxydul. Das Salz setzt sich nach dem Abfiltriren des zuerst entstehenden grauen Niederschlags, in perlglänzenden Blättchen ab, welche sich nicht in Alkohol, wohl aber unter theilweiser Zersetzung in heifsem Wasser lösen.

Cyans. Aethyl.

H. Gal (1) fand, wie früher schon Habich und Limpricht (2), dafs sich salzs. Gas mit cyans. Aethyl zu einer flüssigen Verbindung, $CN(C_2H_5)O$, HCl, von dem Siedepunkt 108 bis 112° (95° H. u. L.) vereinigt, welche durch Wasser in Kohlensäure und salzs. Aethylamin zersetzt wird. Bromwasserstoffsäure bildet eine analog zusammengesetzte und mit Wasser sich eben so verhaltende, zwischen 118 und 122° siedende flüssige Verbindung. Beide Körper zersetzen sich bei 100° in zugeschmolzenen Röhren in freiwerdende Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und in cyanurs. Aethyl. — Der von Cloëz (3) durch Einwirkung

(1) Compt. rend. LXI, 527; Instit. 1865, 324; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 127; Zeitschr. Chem. 1865, 647; J. pr. Chem. XCVIII, 61; Chem. Centr. 1865, 1157. — (2) Jahresber. f. 1858, 239. — (3) Jahresber. f. 1857, 386.

von Chlorcyan auf Natriumäthylat erhaltene, dem cyans. Aethyl isomere Körper, das Cyanätholin, absorbirt zwar ebenfalls gasförmige Chlor- oder Bromwasserstoffsäure, aber die dickflüssige Verbindung verwandelt sich von selbst innerhalb 24 Stunden in eine weiſse feste Masse, aus welcher in gelinder Wärme Chlor- oder Bromäthyl sich abdestilliren läſst, während Cyanursäure im Rückstand bleibt : Cyans. Aethyl.

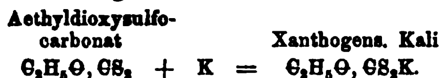


$$3[\mathrm{CN(C_2H_5)O}] + 3\,\mathrm{HCl} = \mathrm{C_3N_3H_3O_3} + 3\,\mathrm{C_2H_5Cl}.$$

Gal vermuthet, sofern dieses Verhalten dem der anderen zusammengesetzten Aether gegen Wasserstoffsäuren entspricht, daſs das Cyanätholin das eigentliche cyans. Aethyl $\left.\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$ sei, der durch Umsetzung von äthylschwefels. und cyans. Kali gebildete Körper dagegen die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{CO}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ habe.

Kohlens. Aethyl wird nach Gal (1), wie dieſs übrigens auch aus Löwig's (2) Angaben hervorgeht, durch Natrium unter Bildung von Alkohol angegriffen. Kohlens. Aethyl.

Das von Desains (3) durch Einwirkung von Jod auf xanthogens. Kali erhaltene, dann auch von Debus (4) untersuchte Aethyldioxysulfocarbonat verbindet sich, nach E. Drechsel (5), in ätherischer Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol mit Kalium oder Natrium zusammengebracht, unter heftiger Einwirkung direct mit diesen Metallen zu xanthogens. Salz : Aethyldioxysulfocarbonat.



Aethyldioxysulfocarbonat				Xanthogens. Kali
$\mathrm{C_2H_5O, CS_2}$	+	K	=	$\mathrm{C_2H_5O, CS_2K}$.

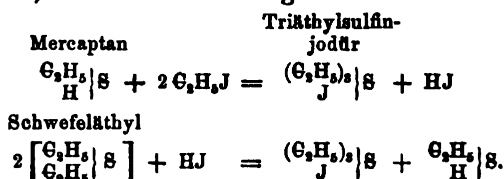
(1) Bull. soc. chim. [2] III, 162; Ann. Ch. Pharm. Suppl. III, 380; J. pr. Chem. XCV, 384; Chem. Centr. 1865, 1120. — (2) L. Gmelin's Handb. der Chem. (4. Aufl.) IV, 706. — (3) Jahresber. f. 1847/48, 690. — (4) Jahresber. f. 1849, 419; f. 1850, 462; f. 1852, 568. — (5) Zeitschr. Chem. 1865, 583; Chem. Centr. 1866, 383.

Oxals. Aethyl.

C. Lea (1) empfiehlt, zur Bereitung des oxals. Aethyls entwässerte Oxalsäure in einer weiten, mit einem Kühlapparat in Verbindung stehenden Röhre zum Schmelzen zu erhitzen und dann so lange Alkoholdampf zuzuleiten, bis alle Säure in den Aether umgewandelt ist.

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

A. Cahours (2) hat, veranlafst durch die Untersuchungen von Oefele (3), eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Jod- oder Bromverbindungen von Alkoholradicalen gegen Schwefeläthyl, Schwefelmethyl, Tellurmethyl u. s. w. angestellt. — Mercaptan liefert mit Jodäthyl, sowie Schwefeläthyl mit Jodwasserstoff, Triäthylsulfinjodür, nach den Gleichungen :



$$\underset{\text{Mercaptan}}{\left.{C_2H_5 \atop H}\right\} S} + 2\, C_2H_5J = \underset{\text{Triäthylsulfinjodür}}{\left.{(C_2H_5)_2 \atop J}\right\} S} + HJ$$

$$\underset{\text{Schwefeläthyl}}{2\left[\left.{C_2H_5 \atop C_2H_5}\right\} S\right]} + HJ = \left.{(C_2H_5)_3 \atop J}\right\} S + \left.{C_2H_5 \atop H}\right\} S.$$

Bromäthyl verhält sich gegen Schwefeläthyl wie das Jodür, nur ist die Wirkung langsamer; es entsteht eine in Nadeln krystallisirbare, sehr zerfliefsliche Bromverbindung. Chloräthyl erzeugt auch bei 60stündigem Erhitzen mit Schwefeläthyl auf 100° nur Spuren von Triäthylphosphinchlorür. Erhitzt man Jodmethyl oder Jodamyl mit Schwefeläthyl, so bilden sich krystallisirbare Verbindungen, welche als Triäthylphosphinjodür zu betrachten sind, in welchem 1 Aeq. Aethyl durch Methyl oder Amyl ersetzt ist. Tropft man Brom zu Schwefelmethyl, welches in dem halben Vol. Wasser vertheilt ist, so bildet sich unter lebhafter Einwirkung eine krystallinische rothgelbe, mit einigen

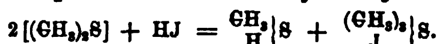
(1) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 210; Chem. Centr. 1865, 911. — (2) Compt. rend. LX, 620, 1147; Instit. 1865, 97, 196; Bull. soc. chim. [2] IV, 40 (mit Zusätzen); J. pharm. [4] I, 421; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 352; CXXXVI, 151; Zeitschr. Chem. 1865, 333, 487; Chem. Centr. 1865, 567, 803; Sill. Am. J. [2] XLI, 113. — (3) Jahresber. f. 1863, 482; f. 1864, 478.

Tropfen Schwefelmethyl sich wieder entfärbende Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\Br_2\end{matrix}\right\}S$. Sie ist zerfliefslich und die farblose wässerige Lösung setzt im leeren Raum über Schwefelsäure bernsteingelbe octaëdrische Krystalle ab. Feuchtes Silberoxyd erzeugt damit das nicht alkalisch reagirende, entsprechende Oxyd $(CH_3)_2SO$. Jodmethyl verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelmethyl zu einer weifsen krystallinischen Masse, die sich in heifsem Wasser leicht löst und beim langsamen Verdunsten in grofsen, am Licht rasch braun werdenden Prismen anschiefst. Diese Verbindung hat die Formel $(CH_3)_3SJ$; sie zersetzt sich mit frisch gefälltem Silberoxyd in Jodsilber und in das stark alkalisch reagirende Oxyd $(CH_3)_3SHO$. Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung dieses Oxyds setzt beim Verdampfen farblose zerfliefsliche Prismen ab und giebt mit Platinchlorid das schwer lösliche, aus heifsem Wasser in orangegelben Prismen krystallisirende Doppelsalz $(CH_3)_3SCl, PtCl_2$. Gold- und Quecksilberchlorid geben deutlich krystallisirbare Salze. Die übrigen, durch Zersetzung des Trimethylphosphinjodürs mit einem Silbersalz entstehenden Verbindungen sind meist zerfliefslich und ebenfalls krystallisirbar. — Jodäthyl bildet mit Schwefelmethyl die analog sich verhaltende Verbindung $(CH_3)_2(C_2H_5)SJ$. — Tellurmethyl vereinigt sich mit Jodmethyl unter heftiger Reaction zu einer krystallinischen, nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löslichen Masse. Das durch Silberoxyd daraus erhaltene alkalische Product giebt nach dem Neutralisiren mit Salzsäure mit Platinchlorid das orangefarbene, mit der entsprechenden Schwefelverbindung isomorphe Doppelsalz $(CH_3)_3TeCl,PtCl_2$. Aehnliche Verbindungen bildet das Telluräthyl mit Jodäthyl, sowie das Selenmethyl und Selenäthyl mit Jodmethyl oder Jodäthyl. — Leitet man trockene Jodwasserstoffsäure zu stark abgekühltem Schwefelmethyl, so bildet sich eine krystallisirte Verbindung, welche durch Wasser

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

in die ursprünglichen Bestandtheile wieder zerfällt; beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen spaltet sie sich aber in Methylmercaptan und in Trimethylsulfinjodür :



$$2\,[(ЄH_3)_2S] + HJ = \left.\begin{matrix}ЄH_3\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}(ЄH_3)_3\\J\end{matrix}\right\}S.$$

Bromwasserstoff wirkt auf Schwefelmethyl etwas weniger leicht ein, verhält sich aber sonst ganz ähnlich. — In einer Kältemischung von Eis und Salz befindliches Aethylmercaptan absorbirt trockene Jodwasserstoffsäure sehr leicht, aber bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich die Säure wieder. Erhitzt man die Verbindung in einem verschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf 100°, so bildet sich, neben Schwefelwasserstoff, krystallisirtes Triäthylsulfinjodür :



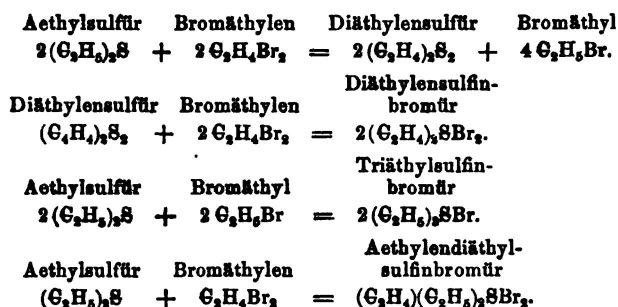
$$3\left[\left.\begin{matrix}Є_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right] + HJ = \left.\begin{matrix}(Є_2H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}S + 2\,H_2S.$$

Mit Methylmercaptan entsteht in ganz gleicher Weise Trimethylsulfinjodür. — Schwefelallyl verwandelt sich beim Erhitzen mit Jodmethyl in prismatische, in Wasser lösliche Krystalle von Triallylsulfinjodür, welches mit Silberoxyd eine alkalische Flüssigkeit bildet. — Erhitzt man Bromäthylen (1 Vol.) mit Schwefelmethyl (2 Vol.) auf 100°, so bildet sich nach und nach eine krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser löst und im leeren Raum in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen anschiefst. Diese durch directe Vereinigung beider Körper gebildete Verbindung hat die Formel $Є_6H_{16}Br_2S_2 = (ЄH_3)_4(Є_2H_4)S_2Br_2$. Sie ist zerfliefslich, in heifsem Wasser in jedem Verhältnifs, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether löslich; die alkoholische Lösung wird durch Aether in weifsen Prismen gefällt. Bei der Behandlung mit einem Silbersalz bildet sich neben Bromsilber eine krystallisirbare, leicht zerfliefsliche Verbindung; mit frisch gefälltem Silberoxyd entsteht eine ätzend alkalische Lösung, welche das Oxyd $(ЄH_3)_4(Є_2H_4)S_2Θ$ enthält; das zerfliefsliche salzs. Salz giebt mit Platinchlorid das orangefarbene krystallisirbare Doppelsalz $(ЄH_3)_4(Є_2H_4)S_2Cl_2$, $2\,PtCl_2$. — Monobrom-

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

äthylenbromür, C_2H_3Br, Br_2, wirkt ebenfalls auf Schwefelmethyl ein und geht durch Addition in die krystallisirbare, sehr leicht zerfliefsliche Verbindung $C_8H_{21}Br_2S_3$ = $(CH_3)_6(C_2H_3)S_3Br_3$ über, welche sich gegen Silberoxyd ähnlich wie der vorhergehende Körper verhält. — Jodoform löst sich leicht in Schwefelmethyl und krystallisirt daraus wieder beim freiwilligen Verdunsten; beim Erhitzen auf 100° bräunt sich die Mischung und setzt dann eine dunkelgefärbte krystallinische Masse ab, deren Zusammensetzung der des vorhergehenden Products analog ist.

Fr. Dehn (1) fand, dafs beim Erhitzen einer Mischung von Schwefeläthyl, Bromäthylen und Wasser (2) mehrere Sulfinverbindungen als primäre oder secundäre Producte gebildet werden, nach den Gleichungen :



Aethylsulfür		Bromäthylen		Diäthylensulfür		Bromäthyl
$2(C_2H_5)_2S$	+	$2\,C_2H_4Br_2$	=	$2(C_2H_4)_2S_2$	+	$4\,C_2H_5Br$.
Diäthylensulfür		Bromäthylen		Diäthylensulfinbromür		
$(C_4H_4)_2S_2$	+	$2\,C_2H_4Br_2$	=	$2(C_2H_4)_2SBr_2$.		
Aethylsulfür		Bromäthyl		Triäthylsulfinbromür		
$2(C_2H_5)_2S$	+	$2\,C_2H_5Br$	=	$2(C_2H_5)_3SBr$.		
Aethylsulfür		Bromäthylen		Aethylendiäthylsulfinbromür		
$(C_2H_5)_2S$	+	$C_2H_4Br_2$	=	$(C_2H_4)(C_2H_5)_2SBr_2$.		

Die durch Addition gebildeten Sulfinverbindungen finden sich (neben Bromwasserstoff) in dem von einer öligen Schichte getrennten wässerigen Theil des Products; sie werden daraus durch Verdampfen, Wiederauflösen in Wasser, Digeriren des Filtrats mit frisch gefälltem Silberoxyd

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 83; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 45; Chem. Centr. 1866, 118. — (2) Ein Theil des Bromäthylens zerfällt hierbei (vgl. Jahresber. f. 1864, 482) mit dem Wasser in Bromwasserstoff und Aldehyd, der in eine harzartige Substanz sich verwandelt. — Bei Abwesenheit von Wasser findet bei 124 bis 130° zwar ebenfalls eine Einwirkung des Bromäthylens auf Schwefeläthyl statt, aus dem schwarzen Product läfst sich jedoch nur Bromäthyl isoliren.

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

und etwas schwefels. Silber und heifse fractionirte Fällung der (von Silber und Schwefelsäure befreiten) mit Salzsäure übersättigten und eingeengten Flüssigkeit mit Platinchlorid abgeschieden. Die zuerst entstehenden geringen Niederschläge bestehen aus *Diäthylensulfinplatinchlorid*, $(\Theta_2H_4)_2SCl_2$, $2\,PtCl_2$, und *Aethylendiäthylsulfinplatinchlorid*, $(\Theta_2H_4)(\Theta_2H_5)_2SCl_2$, $2\,PtCl_2$; später krystallisirt das schon von Oefele beschriebene *Triäthylsulfinplatinchlorid*, $(\Theta_2H_5)_3SCl$, $PtCl_2$, heraus. Dieses letztere wird bei raschem Erkalten einer heifs gesättigten Lösung in hellrothen kleinen Nadeln erhalten, bei langsamem Erkalten einer in der Wärme nicht gesättigten Lösung oder durch freiwillige Verdunstung in granatrothen, gut ausgebildeten Krystallen, welche nach A. Knop's Bestimmung dem monoklinometrischen System angehören und gewöhnlich die Combination $\infty P . 0P . \infty P\infty . + P\infty$ zeigen, von welchen Flächen die beiden letzteren nur untergeordnet auftreten und zuweilen fehlen; die Krystalle nehmen dann rhomboëderähnlichen Habitus an. Neigung von $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 78^0 52'$; $\infty P : 0P = 68^0 40'$ und $111^0 20'$; $0P : + P\infty = 112^0 0'$; $\infty P : \infty P\infty = 129^0 36'$, woraus sich das Axenverhältnifs a (Orthodiagonale) : b : c (Hauptaxe) $= 0{,}6745 : 1 : 1{,}1068 = 1 : 1{,}1068 : 1{,}48257$ und der spitze Axenwinkel $= 55^0 6'$ ergiebt. Einzelne nach einer nicht näher bestimmbaren Fläche der klinodiagonalen Zone zusammengesetzte Zwillinge wurden als langgestreckte Prismen mit vierflächiger Zuspitzung oder mit einspringendem Winkel am einen Ende beobachtet. Es schmilzt bei etwa 170^0 und löst sich kaum in Alkohol, nicht in Aether, aber bei 20^0 in 30 Th., bei 100^0 in 3 bis 4 Th. Wasser. Das durch Zersetzung des Platinsalzes mittelst Schwefelwasserstoff dargestellte *Triäthylsulfinchlorür*, $(\Theta_2H_5)_3SCl$, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, an feuchter Luft zerfliefslich, unlöslich in Aether, sehr schwerlöslich in absolutem Alkohol und aus der syrupdicken wässerigen Lösung in weifsen Nadeln krystallisirbar. Es bildet mit

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

Zinnchlorid eine leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung. *Triäthylsulfin-Quecksilberchlorid*, $(C_2H_5)_3SCl$, $4HgCl_2$, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche sich in 65,8 Th. Wasser von 20° (oder in 8 Th. von 80°) lösen, etwas oberhalb 100° schmelzen und theilweise sublimiren. *Triäthylsulfinbromür*, $(C_2H_5)_3SBr$, wird durch Behandeln der wässerigen (bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Schwefeläthyl entstehenden) Lösung mit Bleioxydhydrat und Verdampfen des mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreiten Filtrats erhalten. Im reinen Zustande gewinnt man es durch 8- bis 10stündiges Erhitzen von 1 Mol. Bromäthyl und 1 Mol. Schwefeläthyl auf 130 bis 140°. Es krystallisirt in farblosen Krystallen des rhombischen Systems, löst sich äufserst leicht in Wasser, nur schwer in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. *Triäthylsulfinjodür*, $(C_2H_5)_3SJ$, bildet sich am leichtesten beim Erhitzen gleicher Mol. Jodäthyl und Schwefeläthyl auf 105 bis 110°, oder von 1 Mol. Mercaptan, 2 Mol. Jodäthyl und 1 Mol. absolutem Alkohol auf 140°. In Gemischen, in welchen die Bildung des Jodürs durch Erhitzen eingeleitet ist (wie in den Mutterlaugen der in den Röhren sich ausscheidenden Krystalle), geht diese beim Stehen ununterbrochen fort, selbst wenn man frische, noch nicht erhitzte Mischung zusetzt. Das Triäthylsulfinjodür setzt sich aus der weingeistigen Lösung in kleinen, fast immer zerfressenen Krystallen ab, welche dem rhombischen System angehören und die Combination der Flächen $\infty\bar{P}\infty$. $\bar{P}\infty$. $\breve{P}\infty$. ∞P zeigen. Durch Vorherrschen von $\infty P\infty$ sind die Krystalle öfter tafelförmig ausgebildet; $\breve{P}\infty$ tritt an diesen gewöhnlich als Hemiëdrie auf. Es löst sich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol, aber kaum in Aether; es schmilzt oberhalb 100° und zersetzt sich, ohne Abscheidung von Jod, in Schwefeläthyl und Jodäthyl. *Triäthylsulfin-Quecksilberjodid*, $(C_2H_5)_3SJ + HgJ_2$, bildet sich beim Schütteln der viel freies Jod enthaltenden ätherisch-weingeistigen

Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

Mutterlaugen des Jodürs mit Quecksilber und krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, in Wasser schwerlöslichen Nadeln oder Blättchen. *Schwefels. Triäthylsulfin*, $2(C_2H_5)_3S$, SO_4, wird durch Zersetzung des Chlorürs mit schwefels. Silber erhalten und krystallisirt in undeutlichen, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslichen Krystallaggregaten. *Salpeters. Triäthylsulfin* bildet zerfliefsliche, zu strahligen Lamellen vereinigte Nadeln; mit salpeters. Silberoxyd verbindet es sich zu dem in kaltem Wasser wie in Alkohol schwer löslichen schuppigen Doppelsalz $(C_2H_5)_3S$, NO_3 + $NAgO_3$. Zersetzt man Triäthylsulfinbromür mit essigs. Blei und verdampft das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat, so bilden sich Krystallkrusten, welche aus mit Aether überschichtetem Alkohol in grofsen bromhaltigen Krystallen — vielleicht einer Verbindung des Bromürs mit essigs. Triäthylsulfin — anschiefsen; letzteres erhält man, nach völliger Entfernung des Broms mit essigs. Silber, als gummiartige, in absolutem Alkohol schwerlösliche und daraus durch Aether in gallertartigen Flocken fällbare Masse. Das auch von Oefele schon beschriebene *Triäthylsulfinoxydhydrat*, $(C_2H_5)_3S$, HO, löst die Haut auf wie Kalilauge, und entwickelt, mit Ammoniaksalzen erwärmt, Ammoniak, während gleichzeitig ein schwacher Geruch nach Schwefeläthyl auftritt; es fällt Kupfervitriol grün, in der Siedehitze schwarz; Zinkvitriol und essigs. Blei weifs, beide im Ueberschufs unlöslich; Alaun gallertartig, im Ueberschufs leicht löslich. — Beim Erhitzen von Schwefelcyanäthyl, Jodmethyl und Wasser auf 105 bis 108° bildet sich, neben einem nach Blausäure riechenden Gas, eine durch Jod braungefärbte Lösung, welche beim Verdampfen freies Jod, so wie das Jodür einer Sulfinbase in Krystallen absetzt; die ohne Wasser erhitzte Mischung von Schwefelcyanäthyl und Jodmethyl erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der im Wesentlichen aus *Trimethylsulfinjodür*, $(CH_3)_3SJ$, besteht. Am leichtesten bildet sich diese Verbindung, wie diefs auch Cahours

angiebt (S. 477), beim Vermischen von Schwefelmethyl und Jodmethyl. Sie ist leicht löslich in heifsem Wasser, nur wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether und krystallisirt aus wasserhaltigem Weingeist in weifsen, aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengesetzten Nadeln. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen theilweise in Jod und Schwefelmethyl. Das zerfliefsliche salpeters. Trimethylsulfin bildet mit salpeters. Silber, wie die Aethylverbindung, ein schwerlösliches, in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. — Beim Erhitzen von Schwefelmethyl mit Jodäthyl bildet sich ein Gemenge von Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür; mit Schwefeläthyl und Jodmethyl entstand eine dickflüssige Masse, aus welcher nach der Behandlung mit Silberoxyd ein leicht zerfliefsliches Oxydhydrat und aus diesem ein in Nadeln krystallisirbares Platinsalz erhalten wurde, dessen Platingehalt der Formel des *Methyldiäthylsulfin - Platinchlorids*, $(\mathrm{GH_3})(\mathrm{G_2H_5})_2\mathrm{SCl}$, $\mathrm{PtCl_2}$, entsprach. Aethylsulfinverbindungen und Verwandtes.

Nach Versuchen von E. Drechsel (1) bildet sich bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Natrium oder Kalium auf Aethylenglycol nicht die gesuchte Weinsäure, sondern ein dem ätherkohlens. Kali analoges, jedoch nicht näher untersuchtes Salz. Aethylenglycol.

Gebromtes Aethylen, $\mathrm{G_2H_3Br}$, verbindet sich, nach L. Pfaundler (2), mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° zu einer braunen Flüssigkeit, welche nach der Entfärbung durch Kali bei der fractionirten Destillation zuerst unverändertes gebromtes Aethylen, und dann bei 144° (corrig. 147°,2) siedendes *jodwasserstoffs. Bromäthylen*, $\mathrm{G_2H_3Br}$, HJ, liefert. Es ist eine farblose schwere, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit (Dampfdichte gef. 8,314, ber. 8,120), welche in Berührung mit Jodwasserstoff-Bromäthylen.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 581; Chem. Centr. 1866, 468. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 242; Zeitschr. Chem. 1865, 384; Chem. Centr. 1865, 1104.

wässerigem salpeters. Silber sogleich unter Rückbildung von gebromtem Aethylen zerfällt :

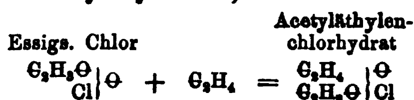


$$C_2H_3Br, HJ + NAgO_3 = C_2H_3Br + AgJ + NHO_3.$$

Beim Behandeln mit Silberoxydhydrat entsteht nicht der erwartete Alkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O$, sondern ebenfalls Jodsilber, gebromtes Aethylen und Wasser; essigs. Silber bewirkt in ätherischer Lösung erst bei 125° eine Zersetzung, unter Bildung von Brom- und Jodsilber, viel Aldehyd, essigs. Aethyl und Essigsäure.

Jodochlorbromaldehyden. Erhitzt man, nach M. Simpson (1), 1 Vol. Aldehydenbromid und 2 Vol. Chlorjod zwei Stunden lang in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so verbinden sich beide zu *Jodochlorbromaldehyden*, C_2H_3BrClJ, welches nach dem Waschen mit verdünntem Kali durch fractionirte Destillation gereinigt wird. Es ist ein farbloses, süfs und beifsend schmeckendes, in Wasser unlösliches Oel von dem Siedepunkt 190 bis 200°.

Acetyläthylenchlorhydrat. Nach P. Schützenberger und E. Lippmann (2) verbindet sich das essigs. Chlor (3), analog der unterchlorigen Säure, direct mit Aethylen zu Acetyläthylenchlorhydrat (Glycolacetyloxychlorid) :



$$\underset{\text{Essigs. Chlor}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}O} + C_2H_4 = \underset{\text{Acetyläthylenchlorhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}}$$

Sättigt man abgekühltes Essigsäureanhydrid mit 20 bis 30 pC. trockener unterchloriger Säure und leitet dann langsam Aethylen zu, bis die Flüssigkeit Indiglösung nicht mehr entfärbt, so scheidet sich beim Auflösen des Products in Wasser eine schwere Flüssigkeit ab, welche zum gröfseren Theil aus dem bei 148° siedenden Acetyläthylen-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 540; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 141; Chem. Centr. 1866, 238. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 438; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 325; Zeitschr. Chem. 1866, 51; Chem. Centr. 1866, 141. — (3) Jahresber. f. 1861, 347.

chlorhydrat besteht. Aufser diesem haben sich noch zwei weitere Körper von höherem Siedepunkt gebildet, von welchen nur ermittelt wurde, dafs die gegen 190° siedende Portion ärmer an Kohlenstoff und reicher an Chlor ist, als das Hauptproduct.

G. Lunge (1) vermuthet, mit Bezug auf Weltzien's Versuche (2), dafs sich beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohle dennoch etwas Acetylen bilde, sofern Er bei Anstellung dieses Versuchs in gröfserem Mafsstabe in dem Fall heftige Explosionen beobachtete, wenn die Gase durch kupferne Röhren in die Vorlagen geleitet wurden. Acetylen.

Beim Erwärmen von Kaliumamalgam mit Chloroform entwickelt sich nach Kletzinsky (3) ein Gas, welches derselbe für Formyl, GH, hält, das aber, wie Fittig (4) beobachtete, aus Acetylen besteht.

Nach einer Angabe von P. de Wilde (5), welche nur eine Vervollständigung der im Jahresber. f. 1864, 487 erwähnten zu sein scheint, bildet sich bei der Zersetzung von Aethylenchlorür durch höhere Temperatur neben wechselnden Mengen von Acetylen, Kohle, Wasserstoff und Sumpfgas auch ein durch Chlor absorbirbares Gas; ebenso erhält man aus gechlortem Aethylen unter denselben Umständen nur wenig Acetylen. Unter den Verbrennungsproducten des Aethylens durch Chlor oder Luft und eben so unter denen des Leuchtgases finde sich gleichfalls Acetylen (6).

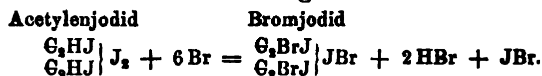
(1) Chem. News XI, 266; Chem. Centr. 1866, 111. — (2) Jahresber. f. 1864, 296. — (3) In der S. 18 angeführten Schrift, 23; auch Zeitschr. Chem. 1866, 127. — (4) Zeitschr. Chem. 1866, 127. — (5) Instit. 1865, 247; Zeitschr. Chem. 1865, 701; Chem. Centr. 1865, 1022. — (6) Das Verfahren, Acetylen durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Aethylenbromür darzustellen, rührt, nach einer Mittheilung von A. Butlerow (Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 354), nicht von Sawitsch (Jahresber. f. 1861, 646), sondern von Miafsnikoff her (vgl. auch Bull. soc. chim. 1861, séance du 25. Jan., 7 u. 12).

Jodwasserstoffs. Acetylen.

Acetylen verbindet sich, nach A. Semenoff (1), viel langsamer mit Jodwasserstoffsäure, als das Allylen (vgl. S. 494). Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, auch bei zweimonatlicher Berührung des Gases mit Säure von dem spec. Gew. 2,18, immer nur ein Gemenge von einfach- und zweifach-jodwasserstoffs. Acetylen, und auch beim Erhitzen des Products mit concentrirter Säure auf 100° läfst sich das letztere nicht völlig rein erhalten (2). Das *einfach-jodwasserstoffs. Acetylen*, $Ɵ_2H_2$, HJ, wird in analoger Weise wie die entsprechende Allylenverbindung durch Digeriren des rohen Products mit alkoholischer Kalilösung und Vermischen des Destillats mit Wasser dargestellt. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 62°. Es ist isomer mit dem bei 56° siedenden Monojodäthylen.

Acetylenbromjodid.

Das im Jahresber. f. 1864, 488 schon erwähnte, bei 74° schmelzende Acetylenjodid, $Ɵ_4H_2J_4 = (Ɵ_2HJ)_2J_2$, wird, nach der nun vorliegenden ausführlicheren Mittheilung von M. Berend (3), in ätherischer Lösung durch überschüssiges Brom unter Bildung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Jod zersetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers und Waschen des Rückstands mit verdünntem Kali bleiben weifse Krystalle einer dem Bromoform ähnlich riechenden Verbindung von der Formel $Ɵ_4J_3Br_3$. Dieses Bromjodid bildet sich nach der Gleichung:



Acetylenjodid — Bromjodid

$$\left.\begin{matrix}Ɵ_2HJ\\Ɵ_2HJ\end{matrix}\right\}J_2 + 6\,Br = \left.\begin{matrix}Ɵ_2BrJ\\Ɵ_2BrJ\end{matrix}\right\}JBr + 2\,HBr + JBr.$$

Es schmilzt gegen 100°, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Bräunung und Abscheidung von Jod und verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Acetylenjodid. — Leitet

(1) Compt. rend. LXI, 646; Instit. 1865, 357; Bull. soc. chim. [2] V, 446; Zeitschr. Chem. 1865, 724; Chem. Centr. 1865, 1150. — (2) Jahresber. f. 1864, 488. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 257; Zeitschr. Chem. 1865, 627; J. pr. Chem. XCVIII, 41; Chem. Centr. 1865, 899; Ann. ch. phys. [4] VI, 499; Bull. soc. chim. [2] V, 123.

man durch eine Lösung des Acetylenjodids in alkoholhaltigem Aether unter steter Erneuerung des letzteren einen langsamen Strom von salpetriger Säure, so scheidet sich Jod aus und die wieder heller gewordene Flüssigkeit liefert beim Verdunsten einen Rückstand, welcher aus Alkohol oder Chloroform in gelben seideglänzenden Nadeln krystallisirt, deren Analyse auf die Formel $\left.\begin{matrix}Є_2H(NΘ_2)\\ Є_2HJ\end{matrix}\right\}J_2$ schliefsen läfst. Sie sind äufserst leicht zersetzbar und entwickeln selbst im leeren Raum rothe Dämpfe, indem ein der Formel $Є_2HJ_3$ entsprechender Körper zurückbleibt. Acetylenbromjodid.

— Versetzt man in Wasser suspendirtes Acetylensilber mit Brom, bis dieses nicht mehr verschwindet, so treten dichte weifse Nebel und der Geruch des einfach-gebromten Acetylens auf und das vom Bromsilber abdestillirte Wasser enthält zwei Producte: ein nicht für sich destillirbares Oel, $Є_2HBr_3$, und eine krystallinische Verbindung, $Є_2HBr_3$, HBr. Die weifsen Krystalle der letzteren riechen angenehm, lösen sich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht auf und schmelzen gegen 42°. Eine dem Acetylensilber entsprechende Silberverbindung des gebromten Acetylens, das *gebromte Acetylensilber*, $2Є_2BrAg + AgBr + 4H_2Θ$, bildet sich, wenn man Dibromäthylenbromür tropfenweise in siedende alkoholische Kalilauge fallen läfst und das in kaltem Alkohol aufgefangene (die Verbindungen $Є_2H_2Br_2$, $Є_2H_2$ und $Є_2HBr$ enthaltende) Destillat, nach starker Verdünnung mit Alkohol und Ammoniak, tropfenweise mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Es entsteht zuerst ein sehr explosiver bromhaltiger Niederschlag, den man abfiltrirt, so wie die Ausscheidung einer krystallinischen Verbindung beginnt. Weiterer Zusatz von salpeters. Silber bedingt dann in dem Filtrat die Abscheidung des gebromten Acetylensilbers, welches sich im leeren Raum mit einiger Vorsicht trocknen läfst. Es bildet zarte weifse, wie metallisches Silber glänzende Krystallnadeln, die beim Reiben

oder Berühren mit concentrirten Säuren unter Abscheidung von Kohle heftig explodiren. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren entsteht gebromtes Acetylen und beim längeren Aufbewahren im leeren Raum werden die Krystalle noch leichter explosiv. Behandelt man die Verbindung mit einer ätherischen Lösung von Jod, so bildet sich neben Jodsilber ein krystallisirbares Bromjodid, welches mit dem oben beschriebenen, $G_4J_3Br_3$, identisch zu sein scheint.

Propyl- und Propylen-Verbindungen. Isopropylalkohol.

E. Linnemann (1) giebt zur Darstellung des Friedel'schen Isopropylalkohols das nachstehende Verfahren an. Eine Mischung von 1 Vol. Aceton und 5 Vol. Wasser wird nach und nach mit Natriumamalgam versetzt, bis sich eine leichte Schicht absondert, und dann die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Mit dem brennbaren, mit Wasser verdünnten Destillat wird die Behandlung mit Natriumamalgam so oft (sechsmal) wiederholt, bis das letztere viel Gas entwickelt. Von dem schliefslich erhaltenen Product wird, nach dem Entwässern mit kohlens. Kali, der unterhalb 100° siedende Antheil abdestillirt und dieser dann, zur Enfernung eines Gehalts von Aceton, mit fein gepulvertem, scharf ausgetrocknetem Chlorcalcium zusammengerieben. Die erstarrte, nach Aceton riechende Masse verwandelt sich im leeren Raum über Schwefelsäure in ein trockenes Pulver, aus welchem der durch wiederholte Rectification zu reinigende Isopropylalkohol, G_3H_8O, durch einfaches Erhitzen abdestillirt wird. Er siedet (unter dem Druck von 0,739 M.) bei 83 bis 84° und hat das spec. Gew. 0,791 bei 15°. Er wird bei —20° noch nicht fest, ist

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 37; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 680; J. pr. Chem. XCVIII, 97; Chem. Centr. 1865, 1016; Ann. ch. phys. [4] VI, 469; Bull. soc. chim. [2] V, 214. Vorläufige Anzeige bezüglich der Bromverbindungen : Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 133; Zeitschr. Chem. 1865, 94; Chem. Centr. 1865, 461.

optisch unwirksam und mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Es scheinen folgende Hydrate des Isopropylalkohols zu existiren, von denen das eine schon von Erlenmeyer (1) beobachtet wurde : Isopropylalkohol.

$3 C_3H_8O + 2 H_2O$	$2 C_3H_8O + H_2O$	$3 C_3H_8O + H_2O$
Siedep. 78 bis 80°	Siedep. 80° (E.)	Siedep. 81°
Spec. Gew. 0,832 b. 15°		Spec. Gew. 0,800 b. 15°.

Für die durch Erhitzen des Alkohols mit den entsprechenden Wasserstoffsäuren dargestellten Haloïdverbindungen des Isopropyls wurden nachstehende Eigenschaften ermittelt :

	Isopropylchlorür C_3H_7Cl	Isopropylbromür C_3H_7Br	Isopropyljodür C_3H_7J
Siedep.	36 bis 38° b. 0,741 M.	60 bis 63° b. 0,739 M.	89 bis 90° b. 0,735 M.
Spec. Gew.	0,874 b. 10°	1,320 b. 13°	1,70 b. 15°.

Bei der Einwirkung des Broms auf den Isopropylalkohol entstehen (sofern durch Entziehung von Wasserstoff Aceton und Bromwasserstoff gebildet wird) Isopropylbromür, Propylenbromür, sowie Substitutionsproducte des Acetons, aus welchen letzteren durch Einwirkung von Kali Bromoform hervorgehen kann. — Isopropylchlorür wird von Chlor oder Brom nur wenig angegriffen. Isopropyljodür geht durch Behandlung mit Chlor oder mit chlors. Kali und Salzsäure in ein zwischen 90 und 170° siedendes Product über, aus welchem sich durch fractionirte Destillation *Trichlorhydrin*, $C_3H_5Cl_3$ (Siedep. 154 bis 159°; spec. Gew. 1,417 bei 15°), abscheiden läfst. Brom verwandelt das Isopropyljodür, unter einfacher Verdrängung des Jods, in Isopropylbromür. Beim Erhitzen gleicher Vol. Brom und Isopropylbromür mit Wasser auf 140 bis 150° bildet sich, neben weiteren Substitutionsproducten, *Monobromisopropylbromür*, $C_3H_6Br_2$. Es ist identisch mit Propylenbromür, siedet bei 140 bis 143° und hat das spec. Gew. 1,954 bei 15°. Es geht durch Behandlung mit essigs. Silber bei Gegenwart von Eisessig in Diacetylpropylgly-

(1) In der im Jahresber. f. 1868, 494 citirten Abhandlung.

Isopropylalkohol.

col (Siedep. 180 bis 185°), und mit alkoholischer Kalilösung in Monobrompropylen, C_3H_5Br (Siedep. 56 bis 58°, spec. Gew. 1,40 bei 13°) über (1). Mit Brom verbindet sich das Monobrompropylen zu Brompropylenbromür, C_3H_5Br, Br_2 (Siedep. 194 bis 196°, spec. Gew. 2,390 bei 10°), welches mit der schon von Wurtz (2) und Cahours (3) beschriebenen Verbindung identisch ist. Mit essigs. Silber und Eisessig auf 110 bis 120° erhitzt verwandelt sich das Brompropylenbromür nach der Gleichung :



$$C_3H_5Br_3 + C_2H_3AgO = C_3H_4Br_2 + C_2H_4O_2 + AgBr$$

in *Dibrompropylen*, $C_3H_4Br_2$ (Siedep. 127 bis 131°, spec. Gew. 1,98 bei 15°), welches mit dem Allylenbromür identisch ist, sofern es mit Natrium ein Gas entwickelt, dem alle Eigenschaften des Allylens zukommen. — Beim Erhitzen von Isopropylbromür und Wasser mit 2 Mol. Brom auf 110 bis 150° entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche bei der Destillation bis 180° Isopropylbromür und Propylenbromür liefert, während der Rückstand ein Gemenge der weiteren Substitutionsproducte enthält. Bei längerem Stehen in der Kälte krystallisirt daraus eine reichliche Menge von *Tribromisopropylbromür*, $C_3H_4Br_3, Br$, während die abgepreſste ölige Mutterlauge in dem zwischen 180 und 200° siedenden Antheil *Dibromisopropylbromür*, $C_3H_5Br_2$, Br, enthält. Dieses letztere geht durch Behandlung mit Silberoxyd in ein leicht lösliches Silbersalz, in eine ölige, in Wasser unlösliche, über 150° siedende Flüssigkeit und in Glycerin über. Das Tribromisopropylbromür löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, wenig in kaltem, mehr in siedendem Weingeist und krystallisirt aus letzterem in weiſsen Nadeln. Es schmilzt bei 69° und zersetzt

(1) Das so erhaltene, mit dem Bromallyl isomere oder identische Monobrompropylen läſst sich nicht in eine Allylverbindung überführen. Es wird weder durch Silberoxyd noch durch oxals., essigs. oder Schwefelcyan-Silber u. s. w. zersetzt. — (2) Jahresber. f. 1857, 462. — (3) Jahresber. f. 1850, 496.

sich bei der Destillation. Durch Silberoxyd oder essigs. Silber wird es sehr leicht zersetzt. Seinen Eigenschaften nach ist es verschieden von den bis jetzt bekannten Körpern mit derselben Zusammensetzung, dem Dibrompropylenbromür, der Bromverbindung des zweifach-bromwasserstoffs. Glycidäthers und dem Allylentetrabromür. Isopropylalkohol.

C. Friedel (1) hat das Verhalten des sorgfältig gereinigten Isopropylalkohols gegen Brom ebenfalls untersucht. Er fand, dafs sich beim Vermischen des Alkohols mit Brom, bis letzteres im Ueberschufs ist, zwei Schichten bilden, von welchen die obere aus — etwas Bromwasserstoffsäure so wie unveränderten Alkohol enthaltendem — Wasser besteht. Die untere Schichte liefert, durch Chlorcalcium entwässert, bei der Destillation zuerst bei 60 bis 63° siedendes *Isopropylbromür* und dann bei 130 bis 150° unter Schwärzung ein Gemenge von dreifach- und vierfachgebromtem Aceton, aber kein Bromoform. Das Brom wirkt demnach auf den Isopropylalkohol in der Art ein, dafs durch Entziehung von 2 At. Wasserstoff zuerst Aceton und dann dessen Substitutionsproducte entstehen, während die freigewordene Bromwasserstoffsäure mit einem anderen Antheil des Isopropylalkohols das Isopropylbromür bildet :



$$6\,C_3H_8O + 8\,Br = C_3H_3Br_3O + 5\,C_3H_7Br + 5\,H_2O.$$

Vermischt man Brom tropfenweise mit Isopropyljodür, so scheidet sich unter heftiger Einwirkung und Entwickelung von Bromwasserstoff Jod aus und das mit verdünntem Kali gewaschene Product liefert bei der Destillation Isopropylbromür, neben wenig eines zwischen 130 und 150° siedenden Körpers, dessen Zusammensetzung der Formel $C_3H_6Br_2$ entspricht (2). Der Isopropylalkohol steht hier-

(1) Compt. rend. LX, 846; Instit. 1865, 75; Bull. soc. chim. [2] III, 250; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 203; Zeitschr. Chem. 1865, 321; J. pr. Chem. XCIV, 281; Chem. Centr. 1865, 468. — (2) Jodäthyl verwandelt sich bei der Behandlung mit Brom, ohne Bildung von Bromwasserstoff, vollständig in Bromäthyl.

nach in seinem Verhalten in der Mitte zwischen den eigentlichen Alkoholen und den sogenannten Kohlenwasserstoffhydraten.

Allyl- und Allylenverbindungen. Jododichlorallyl.

Jodallyl setzt sich, nach M. Simpson (1), beim Schütteln und Erwärmen mit Chlorjod, selbst bei Anwendung einer wässerigen Lösung des letzteren, nach der Gleichung : $C_3H_5J + 2ClJ = C_3H_5Cl, ClJ + J_2$ in freiwerdendes Jod und in *Jododichlorallyl*, $C_3H_5Cl_2J$, um. Letzteres wird, nach der Entfernung des aufgelösten Jods durch Waschen mit verdünntem Kali, der Destillation unterworfen und der zwischen 205 und 210° übergehende Antheil für sich aufgefangen. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von süfsem und beifsendem Geschmack. — Erwärmt man Cyanallyl mit Chlorjod, so wird Jod abgeschieden und beim Verdampfen bleibt ein Gemenge von Salmiak mit einer organischen Säure, vermuthlich Crotonsäure.

Allyläthyläther.

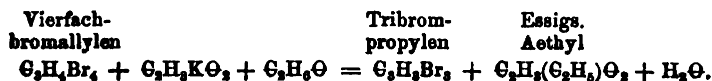
Der Allyläthyläther, C_3H_5, C_2H_5, O, verbindet sich, nach W. Morkownikoff (2), gerade so wie der Allylalkohol (3) direct mit 2 At. Brom. Der bei 193 bis 195° siedende Theil des Products entspricht im Bromgehalt der Formel $C_5H_{10}Br_2O$. Es ist eine farblose, nach Dibromhydrin riechende Flüssigkeit, die beim Stehen sich färbt und bei der Destillation theilweise sich zersetzt. Die entsprechende Chlorverbindung siedet bei 165°. Natriumamalgam entzieht der Bromverbindung das Brom unter Rückbildung von Allyläthyläther; Zinkmethyl scheint in ätherischer Lösung keine Zersetzung zu bewirken.

Allylen.

Oppenheim (4) hat, im Anschlufs an die frühere Mittheilung (5), einige weitere Resultate Seiner Unter-

(1) In der S. 484 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 554; Chem. Centr. 1866, 319. — (3) Jahresber. f. 1864, 490. — (4) Bull. soc. chim. [2] IV, 434; Compt. rend. LXI, 855; Zeitschr. Chem. 1865, 718; J. pr. Chem. XCVIII, 48; Chem. Centr. 1866, 109. — (5) Jahresber. f. 1864, 49.

suchung über Allylenverbindungen veröffentlicht. Das *Allylenjodür*, $C_3H_4J_2$, wird am leichtesten durch zweimonatliche Einwirkung des Sonnenlichts auf mit Allylen und einer Lösung von Jod in Jodkalium gefüllte Flaschen erhalten. Nach dem Waschen mit Kali bildet es ein wenig gefärbtes, bei 198° siedendes Oel, von dem spec. Gew. 2,62 bei 0°. Es färbt sich am Licht braun und wird durch essigs. oder oxals. Silber nur schwierig angegriffen. Mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali entsteht Allylen und essigs. Aethyl. Allylenbromür verhält sich gegen Silbersalze ganz wie das Jodür. Vierfach-Bromallylen zerfällt dagegen mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali nach der Gleichung: Allylen.


Vierfach-bromallylen, Tribrom-propylen, Essigs. Aethyl

$$C_3H_4Br_4 + C_2H_3KO_2 + C_2H_6O = C_3H_3Br_3 + C_2H_3(C_2H_5)O_2 + H_2O.$$

Das bei dieser Zersetzung entstehende *Tribrompropylen*, $C_3H_3Br_3$, ist eine farblose, sehr beständige Flüssigkeit, welche bei 183 bis 185° siedet und sich dadurch von dem von Liebermann (S. 496) beschriebenen isomeren Bromür unterscheidet. Setzt man das Tribrompropylen in Berührung mit überschüssigem Brom dem Sonnenlicht aus, so entsteht nach und nach festes *Tribrompropylendibromür*, $C_3H_3Br_3$, Br_2, welches sich nur wenig in Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff oder Aether löst und daraus in glänzenden farblosen und durchsichtigen rhombischen Prismen von 122°4′ krystallisirt, welche eine Länge von 3 MM. erreichen. *Zweifach-jodwasserstoffs. Allylen*, C_3H_4, 2 HJ, bildet sich unter Wärmeentwickelung, wenn man concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Allylen schüttelt. Es ist ein schweres, eigenthümlich riechendes Oel, welches beim Sieden unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Sein spec. Gew. ist = 2,15 bei 0°. Mit essigs. Kali entsteht ein harzartiger Körper; mit alkoholischer Kalilösung bildet sich *einfach-jodwasserstoffs. Allylen* als farblose, bei 93 bis 103° siedende Flüssigkeit.

Allylen. Auch A. Semenoff (1) hat die Verbindungen des Allylens mit Jodwasserstoff beschrieben. Er fand, dafs das vollkommen reine Allylen sehr rasch von der concentrirten Säure unter Bildung von *zweifach-jodwasserstoffs. Allylen*, G_3H_4, 2 HJ, absorbirt wird. Dieses ist ein schweres, wenig bewegliches Liquidum, von dem spec. Gew. 2,4458 bei 0°. Es siedet unter merklicher Zersetzung bei 147 bis 148°, läfst sich aber in einem Strom von Wasserdampf oder in einem indifferenten Gase recht gut destilliren. Es färbt sich an der Luft wie im Licht und löst sich nur wenig in Alkohol, aber sehr leicht in Aether. Das *einfach-jodwasserstoffs. Allylen*, G_3H_4, HJ, läfst sich nicht direct, wohl aber durch kalte Behandlung der vorhergehenden Verbindung mit einer äquivalenten Menge von Kali in alkoholischer Lösung und Vermischen des Destillats mit Wasser erhalten. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich am Licht kaum färbt, und stark, aber angenehm riecht. Es siedet unter dem Druck von 0,7618 M. bei 82° und hat das spec. Gew. 1,8346 bei 0° oder 1,8028 bei 16°. Das einfach-jodwasserstoffs. Allylen ist isomer mit dem Jodallyl, das zweifach-jodwasserstoffs. mit dem Propylenjodür.

C. Liebermann (2) hat die im Jahresber. f. 1864, 494 kurz erwähnten Untersuchungen über Allylenverbindungen nun ausführlicher veröffentlicht. Leitet man das durch Behandlung von Propylenbromür, $G_3H_6Br_2$, mit alkoholischer Kalilösung gewonnene Allylen durch eine ammoniakalische Silberlösung, so scheidet sich *Allylensilber*, G_3H_3Ag, als weifser, äufserst leichter, schwer auszuwaschender Niederschlag ab. Dasselbe erscheint unter dem Mikroscop als kleine, häufig verfilzte Nadeln und wird, namentlich im feuchten Zustande, röthlichgelb bis dunkel-

(1) In der S. 486 angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 266; Zeitschr. Chem. 1865, 589; J. pr. Chem. XCVIII, 45; Chem. Centr. 1865, 961; Ann. ch. phys. [4] VI, 502.

grau, ohne wesentliche Aenderung der Zusammensetzung. Allylen.
Von Mineralsäuren, so wie von Schwefelammonium, wird es unter Entwickelung von Allylen zerlegt; Jod- und Bromlösungen scheiden Jod- oder Bromsilber ab; auf Brom geworfen oder bei Zusatz von Phosphor- oder Antimonsuperchlorid verbrennt es zischend. Es läfst sich bei 60 bis 70° trocknen, und verpüfft, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 150° unter Abscheidung schwammiger Kohle. Beim gelinden Erwärmen des Allylensilbers mit einer Lösung von Jod in Jodkalium geht mit den Wasserdämpfen ein ölartiger, bei gröfserem Ueberschufs an Jod auch ein krystallinischer Körper über. Das Oel ist *Jodallylen*, G_3H_3J; es hat annähernd das spec. Gew. 1,7 und den Siedepunkt 98°; es riecht stechend, greift die Augen und die Schleimhäute an, löst sich leicht in Aether, fast nicht in Alkohol, wenig in Wasser, aber leicht in Eisessig und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Es löst Jod mit rother Farbe und verbindet sich dann damit; Brom wird unter Zischen und starker Erwärmung absorbirt. Kalilauge, Natrium oder Natriumalkoholat sind ohne Einwirkung; Salzsäure und Zink oder Zinkamalgam entwickeln Allylen. Versuche, die Atomgruppe G_3H_3 durch Erhitzen mit Ammoniak oder essigs. Silber in andere Verbindungsformen zu übertragen, waren resultatlos. Dagegen hat das Jodallylen das Bestreben, sich mit mehr Jod zu dem oben erwähnten krystallisirenden Körper zu verbinden. Man erhält denselben, das *Jodallylendijodür*, G_3H_3J, J_2, am leichtesten durch Schütteln von trockenem Allylensilber mit ätherischer Jodlösung, so lange diese noch entfärbt wird, und Zufügen von noch eben so viel Jod als verbraucht wurde. Nach achttägigem Stehen wird der Jodüberschufs durch einmaliges Schütteln mit verdünntem Kali entfernt, die ätherische Lösung verdunstet und die zurückbleibenden Krystalle durch Waschen mit wenig Aether entfärbt. Das Jodallylendijodür bildet, wenn es langsam und bei Lichtabschlufs krystallisirt, oft $^1/_2$ Zoll

Allylen. lange, lancettenartige, farblose Nadeln. Es ist sehr lichtempfindlich, läfst sich nicht über Schwefelsäure aber über Chlorcalcium trocknen, schmilzt bei 64°, zersetzt sich bei etwa 78° und löst sich leicht in Aether und Chloroform, weniger in Benzol und noch schwerer in Alkohol. Mit gepulvertem Kalihydrat erwärmt liefert es Jodallylen, $Є_3H_3J$. — Bei vorsichtigem Vermischen von abgekühltem Jodallylen mit Brom bildet sich *Jodallylendibromür*, $Є_3H_3J, Br_2$, als schweres, am Licht gelb werdendes Oel. Vermischt man (nicht vorher getrocknetes) in Wasser vertheiltes Allylensilber mit Brom und destillirt es, so geht mit den Wasserdämpfen ölartiges *Bromallylendibromür*, $Є_3H_3Br, Br_2$, über. Es zersetzt sich bei der Destillation für sich, indem neben Bromwasserstoff ein farbloses Oel entsteht, dessen Analyse der Formel $Є_3H_4Br_2$ entspricht.

Neben der von Wurtz beobachteten Verbindung $Є_3H_4Br_2$ bildet sich aus Brompropylen bei der Einwirkung einer gröfseren Menge von alkoholischer Kalilösung durch weitere Entziehung von Bromwasserstoff auch Bromallylen, $Є_3H_4Br$, welches (analog wie nach Reboul (1) das Bromamylen) durch Behandlung mit Kaliumalkoholat in den Aether $\left.\begin{matrix}Є_3H_3\\Є_2H_5\end{matrix}\right\}Θ$ übergeht. Dieser Aether hat, wie das Allylen, die Eigenschaft, Silber durch Substitution aufzunehmen. Das mit dem Brompropylenbromür isomere Tribromallyl geht durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung in denselben Aether über, und es ist, da sich hierbei kein Allylen bildet, zweckmäfsig, die Silberverbindung mittelst des leicht darzustellenden Tribromallyls zu bereiten. Man zersetzt zu diesem Zweck das letztere durch vierstündiges Sieden mit alkoholischer Kalilösung und vermischt das Destillat nach der Abscheidung eines bromhaltigen Oels durch Wasser mit ammoniakalischer

(1) Jahresber. f. 1864, 507.

Silberlösung. Der weiſse voluminöse, mit Alkohol und Aether gewaschene und rasch im leeren Raum bei Lichtabschluſs getrocknete Niederschlag entspricht der Formel $\left.\begin{array}{c}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{array}\right\}O$. Er gleicht dem Allylensilber, ist aber völlig amorph und riecht weit stärker als dieses; er schmilzt und verpufft dann unter Rücklassung einer pyrophoren Masse. Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein Silberspiegel; Säuren bewirken die Abscheidung des widerlich riechenden, bei 72° siedenden *Propargyläthyläthers*, $\left.\begin{array}{c}C_3H_3\\C_2H_5\end{array}\right\}O$, der mit Silberlösung weiſse, mit Kupferchlorür-Ammoniak gelbe Niederschläge giebt. Die Silberverbindung dieses Aethers verhält sich gegen Jod und Brom analog wie das Allylensilber. Versetzt man dieselbe mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium, so lange noch Entfärbung eintritt, und destillirt alsdann, so geht ein wasserhelles, unangenehm riechendes und bei niederer Temperatur krystallisirendes Oel über, das die Zusammensetzung des Jodpropargyläthyläthers $\left.\begin{array}{c}C_3H_2J\\C_2H_5\end{array}\right\}O$ hat. Vermischt man die Silberverbindung mit einem groſsen Ueberschuſs einer ätherischen Jodlösung, so bilden sich keine Krystalle, wie mit Allylensilber, sondern ein zähes gelbliches, beim Erwärmen Jod abgebendes Oel von der Formel $\left.\begin{array}{c}C_3H_2J,\ J_2\\C_2H_5\end{array}\right\}O$. Mit Brom verbindet sich der Jodpropargyläthyläther zu dem gelblichen ölartigen Körper $\left.\begin{array}{c}C_3H_2J,\ Br_2\\C_2H_5\end{array}\right\}O$. Verwendet man zu der Darstellung des Propargyläthers eine Lösung von Kali in Methylalkohol, so erhält man mit Silberlösung einen citronengelben gallertartigen Niederschlag der Silberverbindung $\left.\begin{array}{c}C_3H_2Ag\\CH_3\end{array}\right\}O$, aus welcher durch Zersetzung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium die Verbindung $\left.\begin{array}{c}C_3H_2J\\CH_3\end{array}\right\}O$ als ein Oel gewonnen werden kann, das bei etwa 12° zu Nadeln erstarrt.

Allylen.

Propyl-Phycit.

L. Carius (1) hat im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über die durch Addition von unterchloriger Säure aus nicht gesättigten Verbindungen entstehenden Körper nachgewiesen, dafs unter denselben Umständen das Epichlorhydrin in das Dichlorhydrin eines viersäurigen Alkohols übergeht, welches seinerseits der Ausgangspunkt für die Darstellung des Alkohols selbst, des *Propylphycits*, sowie seiner Derivate bildet. Das Dichlorhydrin entsteht nach der Gleichung :



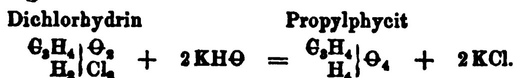
Epichlorhydrin Dichlorhydrin

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}$$

Die unterchlorige Säure wirkt nur in ziemlich concentrirter Lösung auf das Epichlorhydrin ein, und es mufs dabei für Abkühlung durch kaltes Wasser Sorge getragen werden. Man fügt der etwa 6- bis 8procent. unterchlorigen Säure (3) bei Lichtabschlufs und unter öfterem Schütteln nach und nach so viel Epichlorhydrin zu, dafs nach 2 bis 3 Stunden der Geruch der Säure nur noch schwach bemerkbar ist, und leitet dann in die von dem Quecksilberoxychlorid abfiltrirte und verdünnte Lösung sogleich Schwefelwasserstoff ein, bis die überschüssige unterchlorige Säure zerstört und das Quecksilber ausgefällt ist. Man sättigt dann das Filtrat mit Kochsalz und entzieht das zum Theil schon ölartig ausgeschiedene Chlorhydrin durch Schütteln mit Aether. Es wird nach dem Verjagen des Aethers im Wasserbad durch Erhitzen in einem Strom von trockener Kohlensäure auf 160 bis 170° (wodurch das secundär gebildete Dichlorhydrin des Glycerins entfernt wird) gereinigt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 71; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 421; J. pr. Chem. XCVIII, 168; Chem. Centr. 1865, 689; Ann. ch. phys. [4] V, 492; Bull. soc. chim. [2] IV, 385; Sill. Am. J. [2] XL, 115. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 385, 490, 517, 533. — (3) Man verwendet hierzu zweckmäfsig die Säure, wie sie durch Einleiten von Chlorgas in das unter Wasser aufgeschlemmte und kalt gehaltene Quecksilberoxyd erhalten wird.

Das so erhaltene Dichlorhydrin, $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}$, ist in der Wärme ziemlich flüssig, bei gewöhnlicher Temperatur aber von der Consistenz des Glycerins; es ist schwerer als Wasser, riecht schwach rancid, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in salzhaltigem Wasser. Oberhalb 200° zersetzt es sich unter Entwickelung von Salzsäure und nach Acroleïn riechender Dämpfe. Mit Kalihydrat zerfällt es in wässeriger Lösung sehr leicht nach der Gleichung: **Propyl-Phycit.**



$$\underset{\text{Dichlorhydrin}}{\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}} + 2KH\Theta = \underset{\text{Propylphycit}}{\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4} + 2KCl.$$

Durch Erhitzen mit 1 Mol. trockenem Brom auf 120° in nur zu $^1/_4$ bis $^1/_3$ damit angefüllten Röhren geht es in *Dichlorbromhydrin*, $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl_2Br\end{matrix}$, über; ein dünnflüssiges, scharf riechendes Liquidum, welches sich bei 160° zersetzt; es ist in reinem Wasser nicht unlöslich und zerfällt damit langsam unter Bildung von Brom- und Chlorwasserstoff. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Dichlorhydrin.

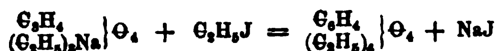
Zur Darstellung des Propylphycits, $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$, wird das in 3 Vol. Alkohol gelöste Dichlorhydrin (oder auch das Dichlorbromhydrin) mit 10 Vol. Wasser und allmälig mit einem Ueberschufs von in Wasser vertheiltem Barythydrat versetzt. Die schliefslich bis zum Verschwinden des Geruchs im Wasserbad erwärmte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat genau mit kohlens. Blei neutralisirt und das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Man nimmt nun durch vorsichtigen Zusatz von kohlens. Silber den Chlorgehalt und etwa gelöstes Silber wieder durch Schwefelwasserstoff weg und verdampft die meist farblose (andernfalls durch Thierkohle zu entfärbende) Lösung im Wasserbad. Der Rückstand bildet nach nochmaligem Lösen in absolutem Alkohol und Verdampfen den reinen Propylphycit. Demselben ist

Propyl-Phycit.

Glycerin beigemengt, wenn die zur Darstellung angewendete Chlorverbindung nicht frei von dem gewöhnlichen Dichlorhydrin war. In diesem Falle wird die chlor- und barytfreie Lösung mit nicht überschüssigem Bleiessig ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag, $\mathrm{G_3H_4, H_2Pb_2\Theta_4}$, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Propylphycit ist eine farblose, feste amorphe Masse (1). Er zerfliefst rasch an der Luft zu einer klebrigen Flüssigkeit, löst sich auch leicht in Weingeist, schmeckt süfs, zersetzt sich nicht bei 150° und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen nur theilweise unzersetzt. Nach seinem chemischen Verhalten schliefst er sich dem Phycit (Erythrit), $\mathrm{G_4H_{10}\Theta_4}$, an. Aehnlich den Zuckerarten wird er durch Säuren, Alkalien oder oxydirende Substanzen sehr leicht verändert. Beim Verdampfen mit einer verdünnten Säure oder einer Base tritt Bräunung so wie Abscheidung humusartiger Körper ein; mit Kupferoxyd und Kali bildet sich eine blaue Lösung, die beim Kochen auch dann kein Kupferoxydul abscheidet, wenn der Propylphycit vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt war. Aus neutraler Silberlösung wird in der Siedehitze, aus ammoniakalischer schon in der Kälte Metall reducirt. Der Propylphycit enthält vier durch Metalle oder Radicale ersetzbare Wasserstoffatome; zwei derselben scheinen leichter als das andere Paar vertretbar zu sein. Er nimmt in concentrirter Lösung Kalk, Baryt, Bleioxyd und selbst kohlens. Blei- oder Silberoxyd auf. Die Kalk, Baryt oder Bleioxyd enthaltende Lösung giebt mit Alkohol weifse, voluminöse, in Wasser lösliche und durch Kohlensäure zersetzbare Niederschläge. Die Bleiverbindung wird in wässeriger Lösung durch Schwefelwasserstoff nie ganz vollständig zersetzt, so dafs im Filtrat

(1) Bei der Entfernung des Chlors mit kohlens. Silber oder des Chlors und Baryums durch schwefels. Silber wurde eine dem Propylphycit nahestehende krystallinische Substanz, vielleicht von der Formel $\mathrm{G_3H_6\Theta_4}$, erhalten.

durch Schwefelammonium noch eine Fällung entsteht. Die durch Bleiessig in der Lösung des Propylphycits entstehende Verbindung ist ein voluminöser, bald körnig werdender Niederschlag, $\text{Ꞓ}_3H_4, H_2Pb_2\Theta_4$. — *Nitropropylphycit*, Ꞓ_3H_4, $H_3(N\Theta_2)\Theta_4$, bildet sich beim Eintröpfeln einer kaum flüssigen Lösung des Alkohols in abgekühlte rauchende Salpetersäure und Eingiefsen in Wasser als farblose, zähe, kaum in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösliche Masse. Die Verbindung wird bei 100° dünnflüssig, bei vorsichtigem Erhitzen destillirt sie grofsentheils unzersetzt, bei raschem Erhitzen tritt, ohne Explosion, plötzliche Zersetzung ein. Zink und Salzsäure erzeugen in alkoholischer Lösung Chlorammonium und Propylphycit. Beim Erhitzen des Propylphycits mit Eisessig bildet sich eine braune, mehrere Aetherarten enthaltende Lösung. — *Zweifach-essigs. Propylphycit*, Ꞓ_3H_4, $H_2(\text{Ꞓ}_2H_3\Theta)_2\Theta_4$, erhält man durch Behandlung des Dichlorhydrins mit essigs. Natron und Eisessig bei 100°, Neutralisiren mit kohlens. Natron und Ausziehen mit Aether als zähe, leicht in Wasser lösliche, bitter schmeckende, nicht destillirbare Verbindung. Durch Baryt wird sie in Essigsäure und Propylphycit zersetzt. — *Triäthylpropylphycit*, Ꞓ_3H_4, $H(\text{Ꞓ}_2H_5)_3\Theta_4$, bildet sich beim allmäligen Vermischen einer alkoholischen Lösung von Dichlorbromhydrin mit verdünntem und abgekühltem Natriumalkoholat, oder auch durch Erhitzen des Dichlorbromhydrins mit absolutem Alkohol auf 150°. Farblose, schwach riechende Flüssigkeit, leicht in Wasser wie auch in Kalilauge löslich, schwerer als Wasser und Chlorcalcium in reichlicher Menge lösend. Siedep. 192°,8 bei 0,758 M.; Dampfdichte 6,65 (gef. 6,79). — *Tetráthylpropylphycit*, $\text{Ꞓ}_3H_4(\text{Ꞓ}_2H_5)_4\Theta_4$, entsteht nach der Gleichung : Propyl-Phycit.



$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_4 \\ (\text{Ꞓ}_2H_5)_3Na\end{matrix}\right\}\Theta_4 + \text{Ꞓ}_2H_5J = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_4 \\ (\text{Ꞓ}_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 + NaJ$$

durch Erwärmen des Triäthyläthers mit Natrium, so lange

Propyl-Phycit. sich noch Wasserstoff entwickelt, und Destillation der gebildeten Natriumverbindung mit der entsprechenden Menge von Jodäthyl. Es ist eine ziemlich dünne, farblose, zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit, welche deutlicher als die vorhergehende den eigenthümlichen Geruch des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Zuckers hat. — *Zweifach-essigs. Diäthylpropylphycit*, $C_3H_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2O_4$, bildet sich, neben essigs. Aethyl, beim mehrstündigen Erhitzen des Triäthylpropylphycits mit 3 Vol. Eisessig auf 150°. Dicke, farblose, bei etwa 210° siedende Flüssigkeit, welche durch Barytwasser in essigs. Baryt und in eine flüssige, in Wasser lösliche Verbindung, wahrscheinlich Diäthylpropylphycit, $C_3H_4(C_2H_5)_2H_2O_4$, zerlegt wird. — *Propylphycitsäure*, $C_3H_6O_5 = \left.\begin{matrix}C_3H_2O\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, wird durch Lösen des Propylphycits in mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,2, wiederholtes Verdampfen der Lösung, Neutralisiren mit kohlens. Baryt und Fällen der vom oxals. Baryt abfiltrirten und concentrirten Lösung mit Alkohol erhalten. Die aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist eine farblose, amorphe, sehr saure und zerfließliche Masse, welche für sich wie in den Salzen bei 160° unter Bildung von Oxalsäure, Essigsäure und vielleicht auch Glycolsäure zersetzt wird. Die Salze sind, mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes, leicht löslich; das Silbersalz wird in ammoniakalischer Lösung sehr rasch reducirt. Das Kalksalz, $C_3H_5CaO_5$, ist nicht krystallisirbar und wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in Flocken gefällt; das Barytsalz, $C_3H_5BaO_5$, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver; das durch Bleizucker fällbare Bleisalz, $C_3H_5PbO_5$, ein anfangs flockiger, bald in mikroscopische Prismen sich verwandelnder Niederschlag; das neutrale, durch Fällung mit Bleiessig entstehende Bleisalz, $C_3H_2Pb_4O_5$, ein amorphes Pulver.

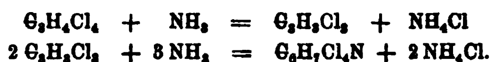
Glycerylverbindungen. Acetodichlorhydrin und Verwandtes.

P. Truchot (1) hat, im Anschlufs an die Untersuchungen von Reboul und Lourenço (2), nachgewiesen, dafs das Epichlorhydrin, G_3H_5OCl, sich direct mit den Chloriden von Säureradicalen, sowie mit Säureanhydriden zu ätherartigen Verbindungen vereinigen läfst. — *Acetodichlorhydrin*, $G_3H_5(G_2H_3O)OCl_2$, bildet sich schon bei 14tägigem Stehen einer Mischung von gleichen Aeq. Epichlorhydrin und Chloracetyl, rascher beim Erhitzen auf 100°. Der bei 2- bis 3maliger Rectification des Products bei 202 bis 203° übergehende Antheil hat das spec. Gew. 1,283 bei 11° und ist das schon von Berthelot (3) beschriebene Acetodichlorhydrin. Das in analoger Weise sich bildende *Butyrodichlorhydrin*, $G_3H_5(G_4H_7O)OCl_2$, ist eine ölartige, nach Ananas riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,194 bei 11° und dem Siedep. 226 bis 227°. Das bei zweistündigem Erhitzen von Epichlorhydrin und Chlorvaleryl auf 100° sich bildende dünnflüssige *Valerodichlorhydrin*, $G_3H_5(G_5H_9O)OCl_2$, riecht nach essigs. Amyl, siedet unter dem Druck von 737 MM. bei 245° und hat das spec. Gew. 1,149 bei 11°. — *Benzodichlorhydrin* bildet sich in etwas gröfserer Menge erst beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit Chlorbenzoyl auf 180°. Im leeren Raum, unter einem Druck von 4 bis 5 Centim. Quecksilber, destillirt es unzersetzt bei 222°. Es ist eine ölartige, bei — 10° zähe, in der Wärme aber bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,441 bei 8°. — *Diacetochlorhydrin*, $G_3H_5(G_2H_3O)_2O_2Cl$, bildet sich, neben anderen Körpern, bei vierstündigem Erhitzen von Epichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid auf 180°. Es hat das spec. Gew. 1,243 bei 4° und siedet unter dem Druck von 740 MM. bei 245°.

(1) Compt. rend. LXI, 1170; Bull. soc. chim. [2] V, 447; Ann. Ch. Pharm. CXXXVIII, 297; Zeitschr. Chem. 1866, 94; J. pr. Chem. XCVII, 437; Chem. Centr. 1866, 153. — (2) Jahresber. f. 1860, 454; f. 1861, 673. — (3) Jahresber. f. 1857, 478.

Tetrachlorglycid.

Das nach dem Verfahren von Reboul (1) aus Trichlorhydrin unter Anwendung von Natronhydrat dargestellte Dichlorglycid (zweifach-chlorwasserstoffs. Glycidäther), $C_3H_4Cl_2$, absorbirt nach W. Pfeffer und R. Fittig (2) trockenes Chlorgas mit grofser Begierde und geht dabei in durch fractionirte Destillation zu reinigendes *Tetrachlorglycid*, $C_3H_4Cl_4$, über. Dasselbe ist ein farbloses, durchdringend ätherartig riechendes, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Liquidum von dem Siedepunkt 164° und dem spec. Gew. 1,496 bei 17°. Es ist isomer mit dem Dichloracetonchlorid (S. 313), sowie mit dem Dichlorpropylenchlorür (3) und geht wie diese durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung oder mit Natriumalkoholat in den Körper $C_3H_3Cl_3 = C_3H_3Cl, Cl_2$ über, der sich als Dichlorglycid betrachten läfst, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist. Dieses gechlorte Dichlorglycid ist ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes und brennend schmeckendes Oel von dem Siedepunkt 142° und dem spec. Gew. 1,414 bei 20°; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich von dem isomeren Isotrichlorpropylen (S. 313) durch den um 27° höheren Siedepunkt. Beim Erhitzen des Tetrachlorglycids mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 120° bildet sich nach den Gleichungen:



$$C_3H_4Cl_4 + NH_3 = C_3H_3Cl_3 + NH_4Cl$$
$$2\,C_3H_3Cl_3 + 3\,NH_3 = C_6H_7Cl_4N + 2\,NH_4Cl.$$

eine chlorhaltige organische Base, das *Tetrachlordiallylamin*, $C_6H_7Cl_4N = (C_3H_3Cl_2)_2HN$, welches in naher Beziehung zu dem Dibromallylamin (4) steht. Zur Reindarstellung desselben wird die vom überschüssigen Ammoniak und

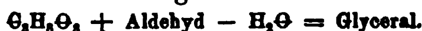
(1) Jahresber. f. 1860, 460. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 357; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 980; J. pr. Chem. XCVIII, 175; Ann. ch. phys. [4] VI, 494; Bull. soc. chim. [2] V, 50. Vorläufige Anzeige: Zeitschr. Chem. 1865, 82, 626; Instit. 1865, 350. — (3) Jahresber. f. 1850, 496. — (4) Jahresber. f. 1858, 346; f. 1860, 462.

dem Alkohol befreite Flüssigkeit mit Wasser vermischt und das ausgeschiedene, wieder in Salzsäure gelöste Oel mit Natron der Destillation unterworfen. Die Base geht mit den Wasserdämpfen als farbloses, stark alkalisch reagirendes, nur wenig in Wasser lösliches Liquidum über. Sie färbt sich beim Trocknen über Schwefelsäure und zersetzt sich bei der Destillation. Durch Alkalien wird sie aus den Lösungen der Salze in weifsen Flocken gefällt, die sich bald zu einer Flüssigkeit vereinigen. Das salzs. Salz, $(G_3H_3Cl_2)_2HN$, HCl, ist in Wasser wie in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadeln; das Platindoppelsalz, $(G_3H_3Cl_2)_2HN$, HCl, $PtCl_2$, bildet carmoisinrothe, sternförmig vereinigte Prismen; das saure oxals. Salz, $(G_3H_3Cl_2)_2HN$, $G_2H_2O_4$, ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen Blättchen. — Durch Natrium wird das Tetrachlorglycid unter stürmischer Gasentwickelung und schliefslich unter Feuererscheinung zersetzt. Mischt man dasselbe mit dem 4- bis 5fachen Vol. der bei 100 bis 120° siedenden und über Natrium destillirten Kohlenwasserstoffe des käuflichen Benzols, so verläuft die Reaction bei vorsichtigem gelindem Erwärmen und zeitweiligem Abkühlen regelmäfsiger. Das sich entwickelnde Gas ist Allylen, welches eine gewisse Menge Propylen enthält. Es erzeugt in ammoniakalischem Kupferchlorür den characteristischen zeisiggelben Niederschlag von Allylenkupfer und wird (aus diesem letzteren durch Salzsäure abgeschieden) von Brom unter Bildung des bei 130 bis 131° siedenden Allylendibromürs, $G_3H_4Br_2$, absorbirt. Der nicht von der Kupferlösung aufgenommene Antheil des Gases bildet mit Brom bei 141 bis 142° siedendes Propylenbromür, $G_3H_6Br_2$. Das Propylen entsteht wahrscheinlich secundär aus dem Allylen und aus Wasserstoff, der durch das Natrium aus einer kleinen Menge vorhandenen Wassers entwickelt wird. Das Dichlorglycid verhält sich gegen Natrium wie das Tetrachlorglycid; es liefert damit ebenfalls propylenhaltiges Allylen. Da das

Tetrachlorglycid.

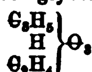
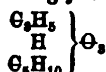
Dibromglycid sich wahrscheinlich ganz gleich gegen Natrium verhält, so ist damit ein Mittel gegeben, dasselbe durch Wegnahme und nachherige Wiederanlagerung des Brommoleculs in eine isomere, um 20° niedriger siedende Bromverbindung umzuwandeln (1).

Aceto-, Valero- und Benso-Glyceral. Th. Harnitz-Harnitzky und N. Menschutkin (2) haben durch Erhitzen von verschiedenen Aldehyden mit Glycerin den Acetalen analoge Verbindungen erhalten, welche Sie als *Glycerale* bezeichnen. Diese Körper entstehen nach der Gleichung :



$$C_3H_8O_3 + \text{Aldehyd} - H_2O = \text{Glyceral.}$$

Die bis jetzt dargestellten sind :

Acetoglyceral	Valeroglyceral	Bensoglyceral
 $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_2H_4\end{matrix}\right\}O_3$	 $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}O_3$	 $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\\C_7H_6\end{matrix}\right\}O_3.$

Das *Acetoglyceral* wird durch 30stündiges Erhitzen von (bei 160° getrocknetem) Glycerin mit Essigsäurealdehyd auf 170 bis 180° und Fractioniren des Products erhalten. Es hat den Siedepunkt 184 bis 188°, das spec. Gew. 1,081 bei 0° und die Dampfdichte 4,088 (gef. 4,162). Es ist wenig löslich in Wasser, leicht davon zersetzbar, frisch destillirt geruchlos, aber an feuchter Luft unter Aldehydbildung theilweise zerfallend. — Das *Valeroglyceral* bildet sich bei 24stündigem Erhitzen von Glycerin mit Valeriansäurealdehyd auf 170 bis 180°. Es siedet zwischen 224 und 228°, hat das spec. Gew. 1,027 bei 0° und die Dampfdichte 5,544 (gef. 5,526); es ist unlöslich in Wasser, riecht nur schwach und wird durch feuchte Luft zersetzt, indem der Geruch nach dem Aldehyd der Valeriansäure auftritt.

(1) A. Wurtz (Ann. ch. phys. [4] VI, 498) hat es versucht, diese Isomerie des Dibromglycids und des Allylendibromürs aus einer verschiedenen Stellung der Bromatome zu den Kohlenstoffatomen, oder in analoger Weise wie die Isomerie des Bromamyls und bromwasserstoffs. Amylens zu erklären. — (2) Compt. rend. LX, 569; Bull. soc. chim. [2] III, 253; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 126; Zeitschr. Chem. 1865, 389; J. pr. Chem. XCVI, 58; Chem. Centr. 1865, 357.

— Das *Benzoglyceral* erhält man durch Erhitzen von Glycerin mit Bittermandelöl auf 200°, bis die obere Schichte nicht mehr zunimmt. Es läfst sich unter gewöhnlichem Druck nur theilweise destilliren; unter 20 MM. Quecksilberdruck siedet es bei 190 bis 200°. Es ist specifisch schwerer als Wasser und geruchlos; durch Wasser wird es sehr leicht unter Abscheidung von Bittermandelöl zersetzt.

Butyl- und Butylenverbindungen. Butylwasserstoff.

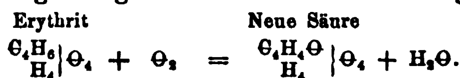
E. Ronalds (1) fand in dem flüchtigeren Theil des amerikanischen Steinöls (der sich schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem rohen Oel als explosives Gas entwickelt) auf eudiometrischem Wege nahezu gleiche Vol. Aethylwasserstoff, G_2H_6, und Propylwasserstoff, G_3H_8, aber kein Sumpfgas. Die zuerst übergehenden flüssigen Destillate des Steinöls entwickeln diese Kohlenwasserstoffe nebst Butylwasserstoff in gröfserer Menge. Durch fractionirte Destillation liefs sich bei guter Abkühlung des zwischen 0 und 4° übergehenden Antheils der Butylwasserstoff, G_4H_{10}, rein darstellen. Er ist eine farblose, sehr bewegliche, süfslich riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,60 bei 0° und der Dampfdichte 2,006 (gef. 2,11). Er brennt mit gelber, wenig leuchtender Flamme, löst sich nicht in Wasser, ist aber in Alkohol und Aether löslich. Alkohol von 98 pC. absorbirt 11 bis 12 Vol. des Dampfs. Mit 2 Vol. Chlorgas gemischt verdichtet sich flüssiges Chlorbutyl, indem 2 Vol. Salzsäure entstehen. — Das zwischen 6 und 8° aufgesammelte Destillat ist ein Gemenge von Butyl- und Amylwasserstoff.

Erythrit.

E. Sell (2) hat die Säure näher untersucht, welche nach der Beobachtung von Luynes (3) bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Erythrit entsteht. Eine Lösung von 30 Grm. Erythrit in 250 bis 300 Grm. Wasser

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 54; J. pr. Chem. XCIV, 420; J. pharm. [4] II, 488. — (2) Compt. rend. LXI, 741; Zeitschr. Chem. 1866, 12; Chem. Centr. 1865, 1144; J. pr. Chem. XCVII, 251; Bull. soc. chim. [2] V, 384. — (3) Jahresber. f. 1863, 508.

Erythrit. nimmt in Berührung mit 15 bis 20 Grm. Platinmohr, der vorher mit gepulvertem Bimsstein gemischt wurde, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers eine stark saure Reaction an und nach dem Verschwinden des Erythrits giebt das auf die Hälfte verdampfte Filtrat mit nicht überschüssig zugesetztem Bleiessig einen gelblichweifsen Niederschlag. Die aus diesem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist wiederholt an Bleioxyd zu binden, bis der Niederschlag völlig weifs ist. Derselbe liefert dann eine farblose Lösung der Säure, die aber beim Verdampfen im Wasserbad gelb und unter Entwickelung des Geruchs nach Caramel braun wird. Im leeren Raum erstarrt der Syrup theilweise zu einer krystallinischen, an der Luft zerfliefslichen Masse. Die Analyse des Bleisalzes gab der Formel $\mathrm{C}_8\mathrm{H}_{13}\mathrm{Pb}_5\Theta_{11}$ entsprechende Zahlen, woraus für die Säure selbst (von der Annahme ausgehend, das Bleisalz sei ein basisches Salz, $2\,\mathrm{C}_4\mathrm{H}_6\mathrm{Pb}_2\Theta_5 + \mathrm{PbH}\Theta$) die Formel $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_4\Theta\\ \mathrm{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ sich berechnen läfst. Ihre Bildung erfolgte dann nach der Gleichung :



$$\underset{\text{Erythrit}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_6\\ \mathrm{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta_4} + \Theta_2 = \underset{\text{Neue Säure}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_4\Theta\\ \mathrm{H}_4\end{matrix}\right\}\Theta_4} + \mathrm{H}_2\Theta.$$

Oxalsäure tritt neben dieser Säure nicht auf. Die Salze sind, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, leicht löslich; salpeters. Silber erzeugt in der Säure einen weifsen Niederschlag, der schon nach einigen Minuten unter Bildung eines Silberspiegels reducirt wird; Kalkwasser bewirkt nur eine geringe, durch einen Tropfen Essigsäure verschwindende Trübung. Bei vorsichtiger Behandlung des Erythrits mit Salpetersäure bildet sich neben Oxalsäure die neue Säure ebenfalls.

Amyl- und Amylverbindungen. Desoxals. Amyl. H. Gerdemann (1) überzeugte sich, dafs oxals.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 49; Chem. Centr. 1865, 781; Bull. soc. chim. [2] IV, 370.

Amyl durch Natriumamalgam in ähnlicher Weise zu desoxals. Amyl, $C_5H_3(C_5H_{11})_3O_8$, reducirt wird, wie nach Löwig's (1) Vorschrift das oxals. Aethyl zu desoxals. Aethyl. Aether entzieht der reducirten Masse neben dem desoxals. Amyl nur kohlens. Amyl und Amylalkohol.

E. Erlenmeyer (2) beschreibt eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Amylens zu concentrirter oder in bestimmten Verhältnissen mit Wasser verdünnter Schwefelsäure. Er fand, dafs hierbei weder eine der Isäthionsäure ähnliche Säure, noch Amylenhydrat, wohl aber Kohlenwasserstoffe von dem Siedepunkt 150 bis 260° (darunter bei 155° siedendes Diamylen) gebildet werden. Durch Oxydation des Amylens mit chroms. Kali und Schwefelsäure bilden sich (neben Kohlensäure) Aceton und Essigsäure. Amylen.

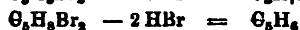
Das im Jahresber. f. 1864, 506 erwähnte, durch Einwirkung von Brom auf Valerylen entstehende Gemenge von Di- und Tetrabromvalerylen wird nach einer weiteren Mittheilung E. Reboul's (3) durch alkoholische Kalilösung leicht zersetzt, unter Bildung einer Reihe von Producten. Destillirt man die ganze Masse bis zur Trockne, so scheidet sich aus dem mit Wasser vermischten Destillat ein schweres Oel ab, welches durch fractionirte Destillation in nachstehende Körper zerfällt : 1) *Valerylendibromür*, $C_5H_8Br_2$ (Siedep. 170 bis 175°), gemengt mit einer kleinen Menge der Verbindung $C_5H_8Br(C_2H_5O)$; 2) *gebromtes Valerylen*, C_5H_7Br, bei 125 bis 130° siedend; 3) ein neuer Kohlenwasserstoff, das *Valylen*, C_5H_6 (Siedep. 45 bis 50°), gemengt mit etwas Valerylen. Die Bildung dieser Körper erklärt sich aus den Gleichungen : Valylen.

(1) Jahresber. f. 1861, 599. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 169; Zeitschr. Chem. 1865, 362; Chem. Centr. 1866, 319. — (3) Compt. rend. LX, 803; Instit. 1865, 142; Bull. soc. chim. [2] IV, 203; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 372; J. pr. Chem. XCVI, 217; Zeitschr. Chem. 1865, 385; Chem. Centr. 1865, 609.

Valylen.



$$C_5H_8Br_2 - HBr = C_5H_7Br$$



$$C_5H_8Br_2 - 2\,HBr = C_5H_6$$



$$C_5H_8Br_2 - Br_2 = C_5H_6.$$

Das gebromte Valerylen, C_5H_7Br, zersetzt sich theilweise bei der Destillation und färbt sich auch beim Aufbewahren. Es vereinigt sich mit Brom bei guter Abkühlung unter Bildung der Verbindungen $C_5H_7Br_3$ und $C_5H_7Br_5$; mit ammoniakalischem Kupferchlorür geschüttelt verwandelt es sich sogleich, nach der Gleichung :

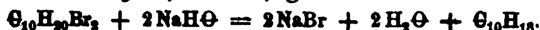


$$C_5H_7Br + Cu_2O = C_5H_5Cu + CuBr + H_2O$$

in den festen gelben Körper C_5H_5Cu, der eine veränderliche Menge Kupferoxydul und Kupferbromür zurückhält. Die nämliche Kupferverbindung bildet sich auch direct bei der Einwirkung von ammoniakalischem Kupferchlorür auf das oben erwähnte Valylen, und dieses kann dadurch von dem beigemengten Valerylen getrennt werden. Das in der Farbe dem Schwefelarsen ähnliche Valylenkupfer wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser durch Decantiren, dann mit etwas Alkohol gewaschen und getrocknet. Es zersetzt sich beim Erhitzen rasch und hinterläſst dabei einen schwarzen Rückstand. Durch Brom wird es unter Entflammung, durch rauchende Salpetersäure unter Erglühen zersetzt; mit ammoniakalischer Silberlösung verwandelt es sich in eine weiſse Verbindung von ähnlichem Verhalten. Zur Abscheidung des Valylens erwärmt man die Kupferverbindung mit verdünnter, kaum überschüssiger Salzsäure im Wasserbade und verdichtet den übergehenden Kohlenwasserstoff in einer Kältemischung. Das Valylen ist eine leichte, gegen 50° siedende Flüssigkeit von lauchartigem und gleichzeitig an Blausäure erinnerndem Geruch; in einer Kältemischung tropfenweise mit Brom in Berührung gebracht, bildet es eine krystallinische, von einer dicken Flüssigkeit durchtränkte Masse; der krystallinische Theil ist die Bromverbindung des Valylens, $C_5H_6Br_6$; die Flüssigkeit ist ein Gemische der Verbindungen $C_5H_6Br_6$, $C_5H_6Br_4$ und vielleicht $C_5H_6Br_2$.

Rutylen.

Diamylenbromür, $C_{10}H_{20}Br_2$, verliert nach A. Bauer (1) bei der Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron die beiden Atome Brom als Bromwasserstoff, indem ein neuer Kohlenwasserstoff, das der Acetylenreihe angehörende *Rutylen*, $C_{10}H_{18}$, gebildet wird :



$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2\,NaHO = 2\,NaBr + 2\,H_2O + C_{10}H_{18}.$$

Das dem Sebylen, Campholen und Menthen isomere, vielleicht mit letzterem identische Rutylen ist ein farbloses Liquidum von angenehmem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt liegt etwa bei 150° und die Dampfdichte ist = 4,778 (gef. 4,843). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und wie Amylen oder Diamylen unter Wärmeentwickelung mit Brom verbindbar; bei niedriger Temperatur entsteht, ohne Bildung von Bromwasserstoff, *Rutylenbromür*, $C_{10}H_{18}Br_2$, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder zersetzt. Von essigs. Silberoxyd, sowie von alkoholischer Natronlösung wird dieses Bromür lebhaft angegriffen.

Hexylverbindung.

J. A. Wanklyn und E. Erlenmeyer (2) haben Ihre in früheren Jahresberichten (3) schon besprochenen Untersuchungen über das durch Destillation von Mannit oder Dulcit (Melampyrin) mit Jodwasserstoff entstehende βHexyljodür und einige seiner Derivate von Neuem zusammengestellt und zum Theil ergänzt. Wir müssen auf die Abhandlung und auf die früheren Berichte verweisen.

Heptylverbindungen.

C. Schorlemmer (4) hat Seine in früheren Jahresberichten (5) erwähnten Untersuchungen über die Kohlen-

(1) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 526; Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 344; J. pr. Chem. XCVI, 220; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 89; J. pr. Chem. XCV, 173; Zeitschr. Chem. 1865, 374; Chem. Centr. 1865, 945; Bull. soc. chim. [2] IV, 265; Instit. 1865, 360; Phil. Mag. [4] XXX, 856. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 129. — (3) Jahresber. f. 1861, 731; f. 1863, 518; f. 1864, 508. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 164, 464; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 257; Zeitschr. Chem. 1865, 243; 1866, 55; Chem. Centr. 1866, 67. — (5) Jahresber. f. 1863, 468; f. 1864, 466.

Heptylverbindungen.

wasserstoffe Θ_nH_{2n+2} vervollständigt und insbesondere diejenigen von der Formel Θ_7H_{16} (Aethylamyl, Methylhexyl, Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure und aus Steinöl) sowie einige ihrer Derivate in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften verglichen. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt :

		Heptylverbindungen aus :			
Formel		Steinöl	Azelaïnsäure	Aethylamyl	Methylhexyl[1])
Θ_7H_{16}	Siedep.	98° (91°)	100°,5	90°,5	90°
	Spec. Gew.	0,7149 b. 15°,5	0,6840 b. 20°,5	0,6819 b. 18°,5	0,6789 b. 19°
Θ_7H_{14}	Siedep.	96°	96°	94°	—
	Spec. Gew.	0,7383 b. 17°,5	0,7026 b. 19°	0,7060 b. 12°,5	
$\Theta_7H_{15}Cl$	Siedep.	149°	152°	147°	—
	Spec. Gew.	0,8965 b. 19°	0,8737 b. 18°,5	0,8780 b. 18°,5	
$\Theta_7H_{16}\Theta$	Siedep.	164°,5	165°,5 ?	164°	—
	Spec. Gew.	0,8479 b. 16°	0,8286 b. 19°,5	0,8291 b. 13°,5	
$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{15}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	Siedep.	180°	181°	179°	—
	Spec. Gew.	0,8868 b. 19°	0,8605 b. 16°	0,8707 b. 16°,5	

[1]) Durch Electrolyse eines Gemisches von essigs. und önanthyls. Kali erhalten.

Das Aethylamyl war durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Jodäthyl und -Amyl und Rectification des mit Salpeterschwefelsäure behandelten Products über Natrium dargestellt. Das daraus durch Einwirkung von Chlor gewonnene Chlorheptyl zerfiel, gerade so wie das aus Heptylwasserstoff, beim Erhitzen mit essigs. Kali und Essigsäure auf 160 bis 180° in Heptylen und essigs. Heptyl. Der aus diesem letzteren abgeschiedene Heptylalkohol löst sich, wie der aus Heptylwasserstoff dargestellte, in concentrirter Schwefelsäure mit schwacher Bräunung und unter Bildung einer Sulfosäure, deren Baryt- oder Kalisalz nicht krystallisirbar sind. Durch Oxydation mit zweifachchroms. Kali und Schwefelsäure liefert der Alkohol Oenanthylsäure neben wenig Oenanthol. — Der von Schorlemmer gemeinschaftlich mit R. S. Dale untersuchte Heptylwasserstoff aus Azelaïnsäure (1) bildet bei der Ein-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 381. — Neben Heptylwasserstoff bilden

wirkung von Chlor im zerstreuten Tageslicht vorzugsweise das bei 152° siedende Chlorid $G_7H_{15}Cl$ und aus diesem wird durch Erhitzen mit Essigsäure und essigs. Kali auf 180°, neben Heptylen (Siedep. 96°), essigs. Heptyl erhalten, welches wie auch der daraus abgeschiedene Heptylalkohol den entsprechenden Verbindungen aus Aethylamyl vollkommen gleich sich verhält. Neben dem bei 98° siedenden Heptylwasserstoff läfst sich aus dem unter 100° siedenden Antheil des amerikanischen Steinöls, im Einklang mit Warren's Angabe (S. 516) ein bei 90 bis 92° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, der dieselbe Zusammensetzung, G_7H_{16}, wie der Heptylwasserstoff hat. Als bestimmt verschieden betrachtet Schorlemmer das Aethylamyl und den Kohlenwasserstoff aus Azelaïnsäure; ihre Siedepunkte differiren um 10°, die der Chloride um 5°. — Die Vergleichung der Eigenschaften des Amyls und des Rutyl- oder Decatylwasserstoffs führte, wie schon im Jahresber. f. 1863, 469 erwähnt ist, zu dem Ergebnifs, dafs beide auch in ihren Derivaten dieselben Eigenschaften haben. Heptylverbindungen.

E. J. Chapman (1) hat durch eine erneute Untersuchung gezeigt, dafs unter den Producten der Destillation des ricinöls. Natrons mit Natronhydrat eben so wohl Caprylalkohol wie Oenanthylalkohol auftreten. Der mit zweifach-schwefligs. Natron nicht verbindbare Antheil des Destillationsproducts der Seife mit $^1/_3$ Natronhydrat beginnt schon unter 100° zu sieden, der gröfsere Theil geht bei 170 bis 180° über. Der oberhalb 250° siedende Theil wird weder von Kalium noch von Fünffach-Chlorphosphor angegriffen. Die bei 179° siedende Portion hat die Zu- Octylverbindungen. Caprylalkohol und Verwandtes.

sich bei der Einwirkung von Baryt auf Azelaïnsäure noch mehrere andere Körper, darunter ein Kohlenwasserstoff der Reihe G_nH_{2n} (wahrscheinlich $G_{16}H_{32}$), welcher aus Alkohol in geruch- und geschmacklosen seideglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 41 bis 42° schmilzt und bei 283 bis 285° siedet. — (1) Chem. Soc. J. [2] III, 290; Zeitschr. Chem. 1865, 737; J. pr. Chem. XCVII, 427; Chem. Centr. 1866, 105.

Caprylalkohol und Verwandtes. sammensetzung des *Caprylalkohols*, $C_8H_{18}O$; im völlig reinen Zustand (mit dem Siedep. 182°) wird derselbe aber aus dem mittelst dieses Products dargestellten Jodür oder Chlorür durch Zersetzung mit Kali erhalten. Das daraus dargestellte, bei 191° siedende Bromür ging durch 24stündiges Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° in *Tricaprylamin*, $C_{24}H_{51}N = (C_8H_{17})_3N$ über. Der zwischen 170 und 178° siedende Theil des rohen Alkohols lieferte durch Destillation mit Fünffach-Chlorphosphor ein in schwachem Weingeist fast unlösliches Gemenge zweier Chlorüre, von welchem der zwischen 168 und 170° siedende Theil durch Behandlung mit Kali in *Oenanthylalkohol*, $C_7H_{16}O$ (Siedep. 173°), überging; der bei 175° siedende Theil des Chlorürs bestand aus Chlorcapryl. — *Capryläther*, $(C_8H_{17})_2O$, siedet bei 53° (?) und bildet sich beim Erhitzen von Natriumcaprylat mit der äquivalenten Menge von Bromcapryl auf 100°. Durch Zink wird das Jod- oder Bromcapryl in Jod- oder Bromzink und einen Kohlenwasserstoff zersetzt. — Der nach dem Verfahren von Pelouze und Cahours (1) aus canadischem Petroleum dargestellte Caprylalkohol siedet bei 183° und stimmt in allen übrigen Eigenschaften mit dem aus Ricinusöl gewonnenen überein.

Phenylverbindungen. Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls. C. M. Warren (2) hat mittelst des S. 34 erwähnten Verfahrens der fractionirten Condensation und unter Anwendung von sehr grofsen Mengen des Materials die flüchtigeren Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls und des pensylvanischen Petroleums getrennt und dieselben bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften näher untersucht. Er findet, im Widerspruch mit den Angaben von Church (3), aber in Uebereinstimmung mit denen von

(1) Jahresber. f. 1863, 527. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 89, 216, 384; Chem. News XII, 279, 291; XIII, 13, 38, 50, 63, 74, 87, 98, 109; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 666; Chem. Centr. 1865, 1118; 1866, 384; J. pr. Chem. XCVII, 50; J. pharm. [4] III, 209. — (3) Jahresber. f. 1855, 634; f. 1857, 448; f. 1859, 453; f. 1864, 530.

Beilstein und von H. Müller (1) für die von 80 bis 170° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls die nachstehenden Siedepunkte und spec. Gewichte : Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls.

	Formel	Corrig. Siedep.	Spec. Gew. b. 0°	b. 15°
Benzol	C_6H_6	80°,1	0,8957	0,8820
Toluol	C_7H_8	110°,3	0,8824	0,8720
Xylol	C_8H_{10}	139°,8	0,8780	0,8660
Isocumol [1])	C_9H_{12}	169°,8	0,8648	0,8580.

[1]) Mansfield's Cymol.

Warren folgert aus seinen Versuchen, dafs der zwischen 80 und 170° siedende Theil des Steinkohlentheeröls, wie diefs auch Mansfield (2) und Ritthausen (3) angeben, nur aus den oben genannten vier Kohlenwasserstoffen bestehe. Die Siedepunktsdifferenz derselben beträgt nicht 22°, sondern 30°. Church's Parabenzol (4) ist wahrscheinlich nur ein Gemenge von Benzol und Toluol und der als Isocumol bezeichnete Kohlenwasserstoff ist verschieden von dem Cumol der Cuminsäure. Das Römisch-Kümmelöl enthält (neben Cymol und Cuminol) eine geringe Menge eines dem Terpentinöl sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{16}$, von dem Siedepunkt 155°,8 und dem spec. Gew. 0,8772 bei 0° oder 0,8657 bei 15°. Das aus dem Kümmelöl abgeschiedene *Cymol*, $C_{10}H_{14}$, hat auch nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure den (corr.) Siedep. 179°,5. Durch Destillation von Cuminsäure mit Kalk erhält man ein zwischen 155° und 250° siedendes Product, aus welchem durch Fractionirung das bei 151°,1 siedende *Cumol*, C_9H_{12}, mit dem spec. Gew. 0,8792 bei 0° oder 0,8675 bei 15° gewonnen werden kann. — Für die der Reihe C_nH_{2n+2}

(1) Jahresber. f. 1864, 524, 529. — (2) Jahresber. f. $18^{47}/_{48}$, 711. — (3) Jahresber. f. 1854, 602. — (4) A. H. Church (Chem. News XII, 292) hält Seine Ansicht von dem Vorhandensein der Kohlenwasserstoffe der Parabenzolreihe noch aufrecht und bemerkt, dafs Er zuerst für den bei 140° siedenden Kohlenwasserstoff (Xylol) die Formel C_8H_{10} aufgestellt habe.

angehörenden Kohlenwasserstoffe des pensylvanischen Steinöls giebt Warren die nachstehenden, um etwa 30° differirenden Siedepunkte an :

C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}
0° (?)	30°,2	61°,3	90°,4	119°,5	150°,8.

Neben diesen scheinen in dem Petroleum noch andere, wahrscheinlich wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe enthalten zu sein, bezüglich deren Siedepunkte wir auf die Abhandlung verweisen (1).

Aethylphenyl. R. Fittig (2) hat gezeigt, dafs das im Jahresber. f. 1864, 519 erwähnte Aethylphenyl $C_8H_{10} = C_2H_5, C_6H_5$, mit Xylol nicht identisch, sondern nur isomer ist. Es geht durch Oxydation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure nicht in Terephtalsäure, sondern in Benzoësäure über, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Alphatoluylsäure. Brom verbindet sich mit dem Aethylphenyl langsam unter Entwickelung von Bromwasserstoff zu *Monobromäthylphenyl*, C_8H_9Br, einem farblosen, bei etwa 200° siedenden Liquidum, welches beim Erwärmen mit einer weiteren Menge von Brom in ein schweres, dickflüssiges, bei der Destillation sich zersetzendes Product übergeht. Mit Salpetersäure liefert das Aethylphenyl nur flüssige Nitroverbindungen. In der Kälte entsteht das schon früher beschriebene Mononitroäthylphenyl, $C_8H_9NO_2$; beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder beim Eintröpfeln des Kohlenwasserstoffs in ein Gemisch von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure und gelindes Erwärmen bildet sich das hellgelbe, ölartige, nicht

(1) C. Schorlemmer (Chem. News XI, 255; Zeitschr. Chem. 1865, 242) überzeugte sich, dafs auch in dem ächten schwarzen canadischen Petroleum die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthalten sind. Bei der Reinigung des zwischen 150 bis 170° siedenden Antheils des Petroleums wurde eine krystallisirte Nitroverbindung erhalten, welche annähernd die Zusammensetzung des *Trinitrocumols*, $C_9H_9(NO_2)_3$, hatte. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 222; Bull. soc. chim. [2] IV, 122.

unzersetzt flüchtige *Dinitroäthylphenyl*, $C_8H_8(NO_2)_2$, gemengt mit nur wenig von der folgenden Verbindung. *Trinitroäthylphenyl*, $C_8H_7(NO_2)_3$, erhält man durch Kochen der Dinitroverbindung mit Salpeterschwefelsäure unter wiederholtem Zusatz von rauchender Salpetersäure und Eingiefsen der Lösung in Wasser als dickflüssiges Oel, welches durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine krystallisirbare Base übergeht.

N. Sokoloff (1) hat die Eigenschaften des aus Phenylalkohol mittelst Fünffach-Chlorphosphor (2) dargestellten Chlorphenyls, C_6H_5Cl, und des isomeren, durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol erhaltenen Monochlorbenzols vergleichend untersucht. Beide erstarren noch nicht bei — 15°, unterscheiden sich aber im Siedepunkt wie im spec. Gew. : Chlorphenyl und Monochlorbenzol.

	Siedep.	Spec. Gew.			
	b. 0,767 M. B.	bei 0°	b. 10°	b. 20°	b. 30°
Chlorphenyl	136°	1,1199	1,1085	1,099	1,092
Monochlorbenzol	132°,5	1,1499	1,1347	1,1258	1,1188.

Weder die eine noch die andere Verbindung wird durch Kali oder durch essigs. Silber bei 170° zersetzt; das Monochlorbenzol wird dagegen durch Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig, das Chlorphenyl nur zum kleinen Theil, leichter beim Erhitzen nitrirt. Die gebildeten Nitrokörper zeigen keine wesentliche Verschiedenheit. — Auch R. Fittig (3) überzeugte sich, dafs das Monochlorbenzol durch alkoholische Kalilösung nicht zersetzt wird.

E. Jungfleisch (4) hat die nach dem Verfahren von H. Müller (5) dargestellten und von diesem Chemi- Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Chlorbenzol.

(1) N. Petersb. acad. Bull. VIII, 589; Zeitschr. Chem. 1865, 601; J. pr. Chem. XCVI, 465; Chem. Centr. 1865, 1031. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 535. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 49; J. pr. Chem. XCVI, 192; Chem. Centr. 1866, 31. — (4) Bull. soc. chim. [2] IV, 241; Zeitschr. Chem. 1865, 672; Chem. Centr. 1865, 1009. — (5) Jahresber. f. 1862, 415; f. 1864, 524.

Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Chlorbenzol.

ker zum Theil auch schon analysirten Chlorsubstitutionsproducte des Benzols näher untersucht. Zur Gewinnung des *Monochlorbenzols*, G_6H_5Cl, ist es vortheilhaft, nach dem Einleiten des Chlors in das mit etwas Jod versetzte Benzol, die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit zu destilliren, um den oberhalb 130° siedenden Antheil der Chlorwirkung zu entziehen. Das (auch Jodsubstitutionsproducte enthaltende) rohe Monochlorbenzol wird durch abwechselndes Schütteln mit Kalihydrat, mehrtägiges Aussetzen an das Sonnenlicht und schliefsliche fractionirte Destillation gereinigt. Es siedet bei 136° und verhält sich indifferent gegen alkoholische Kalilösung (vgl. S. 517). Durch Zink oder Zinn wird es selbst bei 240° nicht angegriffen; mit Zinnnatrium entsteht aber ein weifser, pulveriger, in absolutem Alkohol löslicher Körper, welcher mit Salpetersäure in Nitrobenzol und in Zinnoxyd übergeht. — *Dichlorbenzol*, $G_6H_4Cl_2$, erhält man am leichtesten, wenn man so lange Chlor einleitet, bis die Flüssigkeit beim Abkühlen theilweise krystallinisch erstarrt, und den durch Abtropfen gewonnenen flüssigen Antheil von Neuem der Wirkung des Chlors unterwirft. Die Krystalle werden zuerst mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Dichlorbenzol gewaschen, dann durch Erwärmung mit alkalischem Wasser entfärbt und schliefslich aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es bildet, namentlich bei sehr langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung, grofse, gerade rhombische Prismen, welche bei 52° schmelzen und bei 171° sieden. Es hat das spec. Gew. 1,46 bei 20°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und wird durch Schwefelsäure oder alkoholische Kalilauge nicht zersetzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt damit zwei Nitroverbindungen, von welchen die eine deutlich krystallisirt. Durch Natrium oder Natriumamalgam wird es in ätherischer Lösung ohne Gasentwickelung zersetzt. — *Trichlorbenzol*, $G_6H_3Cl_3$, wird durch fractionirte Destillation aus der vom Dichlorbenzol abgetropften Flüssigkeit gewonnen, indem

man dabei die oberhalb 215° siedenden Antheile durch Abkühlen von den krystallisirbaren Producten befreit. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des von Mitscherlich aus der Verbindung $C_6H_6Cl_6$ abgeschiedenen Körpers hat. *Tetrachlorbenzol*, $C_6H_2Cl_4$, scheidet sich beim Abkühlen des oberhalb 220° siedenden Destillats krystallinisch ab. Es wird, nach dem Waschen mit Kali, aus heifsem Alkohol krystallisirt, dann zur Entfernung der folgenden Verbindung der fractionirten Destillation unterworfen und schliefslich nochmals umkrystallisirt. Es bildet lange, weifse, seideglänzende Krystalle, welche bei 134° schmelzen und bei 240° ohne Zersetzung sieden. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und in Aether und nicht zersetzbar durch Schwefelsäure. Mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich aber in eine krystallisirbare Nitroverbindung. *Pentachlorbenzol*, C_6HCl_5, ist in dem bei etwa 275° siedenden Theil des Destillats enthalten und krystallisirt leicht in sternförmig gruppirten Nadeln. Näher untersucht ist dasselbe noch nicht. Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Chlorbenzol.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Peltzer (1) bildet sich bei der Einwirkung von chlors. Kali und Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) auf Benzol unter reichlicher Gasentwickelung ein bräunlich gefärbtes Oel, welches sich bei der Destillation unter Bildung einer flüchtigen, nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit von der Formel $C_{12}H_{10}NO_2Cl = \left.\begin{matrix}C_6H_5Cl\\C_6H_5(NO_2)\end{matrix}\right\}$ zersetzt. — Bei längerem Erhitzen von Benzol mit Jodsäure oder jods. Kali und Schwefelsäure entsteht ölartiges Jodphenyl, C_6H_5J, neben einem krystallinischem Körper. Naphtalin liefert mit Jodsäure eine braune, grofsentheils aus Jodnaphtyl, $C_{10}H_7J$,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 194; Zeitschr. Chem. 1865, 722; J. pr. Chem. XCVIII, 57; Chem. Centr. 1865, 1139; Bull. soc. chim. [2] V, 451.

bestehende Flüssigkeit; Benzoësäure geht unter starker Kohlensäureentwickelung in Jodbenzoësäure, $\mathrm{C_7H_5J\Theta_2}$, über.

Nitrobenzol. A. Werigo (1) hat die vorläufige Mittheilung (2) über die Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzol ergänzt. Trägt man in die alkoholische, mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Nitrobenzols so lange Natriumamalgam ein, bis keine Erwärmung der Flüssigkeit mehr eintritt, so läfst sich durch Wasser Anfangs ein braunes Oel, dann ein braunes und zuletzt ein weifses krystallinisches Pulver ausfällen. Das braune Oel ist ein Gemisch von unzersetztem Nitrobenzol mit Azobenzid, $\mathrm{C_{12}H_{10}N_2}$; das braune Pulver besteht aus Azobenzid mit etwas Benzidin und Nitrobenzol; das weifse Pulver ist Benzidin, $\mathrm{C_{12}H_{12}N_2}$. Das in rothen rhombischen Blättchen von dem Schmelzpunkt 65° krystallisirende Azobenzid bildet mit Brom, ohne Entwickelung von Bromwasserstoff, eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen erstarrt. Diese Verbindung ist schwerlöslich in Alkohol wie in Aether; sie schmilzt bei etwa 205°, sublimirt in grofsen irisirenden Nadeln und krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln von der Zusammensetzung, aber nicht den Eigenschaften des Dibrombenzidins, $\mathrm{C_{12}H_{10}N_2Br_2}$ (3). Aus der Lösung dieses Körpers in Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,42 setzen sich lange strohgelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche und bei etwa 159° schmelzende Nadeln ab, deren Zusammensetzung der Formel des *Nitrodibrombenzidins*, $\mathrm{C_{12}H_9(N\Theta_2)N_2Br_2}$, entspricht.

Phenylalkohol. H. Müller (4) giebt das nachstehende praktische

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 176; Zeitschr. Chem. 1865, 540; J. pr. Chem. XCVI, 319; Chem. Centr. 1865, 712; N. Petersb. acad. Bull. VIII, 310; Ann. ch. phys. [4] VI, 479; Bull. soc. chim. [2] V, 279. — (2) Jahresber. f. 1864, 527. — (3) Jahresber. f. 1864, 521. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 270; Chem. Centr. 1866, 222; Dingl. pol. J. CLXXIX, 461; Chem. News XIII, 110; J. pharm. [4] II, 408.

Verfahren zur Gewinnung des Phenylalkohols an. Die durch Behandlung von Steinkohlentheer mit Aetznatron oder Kalkmilch oder einer Mischung beider erhaltene wässerige Lösung enthält neben Phenylalkohol einige andere leicht oxydirbare und sich braun färbende Körper, sowie (namentlich bei ziemlicher Concentration) eine nicht unbedeutende Menge von Naphtalin. Eine concentrirte alkalische Lösung des Phenylalkohols löst nämlich Naphtalin und andere ähnliche neutrale Substanzen, welche für sich in Wasser unlöslich sind. Um diese Verunreinigungen abzuscheiden, verdünnt man so lange mit Wasser, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr veranlafst, und setzt dann die Flüssigkeit, welche sich bald dunkelbraun färbt, unter häufigem Umrühren in flachen Gefäfsen mehrere Tage der Luft aus. Die braune Lösung wird dann filtrirt, in einer gegebenen Menge derselben der gelöste Phenylalkohol bestimmt und daraus die für die ganze Menge zur Ausfällung nöthige Säure berechnet. Setzt man nun etwa $^1/_6$ oder $^1/_8$ der berechneten Säuremenge unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz (gemengt mit mehr oder weniger Cresyl- und Xylyl-Alkohol) nieder. Ein zweiter Zusatz von Säure fällt, je nach der Quantität und Zusammensetzung, hauptsächlich Cresylalkohol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, dafs durch die dritte und letzte Ausfällung fast reiner Phenylalkohol erhalten wird, welcher schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Da schon eine geringe Menge Wasser die Krystallisation des Phenylalkohols verhindert, so ist es nothwendig, dafs diefs möglichst entfernt wird, indem man über den beinahe zum Sieden erhitzten Phenylalkohol einen Strom trockener Luft leitet. Die Krystallisation kann durch Abkühlen oder Einbringen einer kleinen Menge krystallisirten Phenylalkohols beschleunigt werden. Rohen Phenylalkohol, wie er von Theerraffinerieen in den Phenylalkohol.

Phenylalkohol.

Handel gebracht wird, reinigt man zweckmäfsig in der Art, dafs man denselben mehrmals nacheinander mit entsprechenden Mengen Aetznatron behandelt. Man erhält in den ersten Auszügen das reinere Product; dem Ausfällen mufs jedoch das Verdünnen mit Wasser und Aussetzen an die Luft vorausgehen. Das Product ist nur dann vollkommen rein und bleibt beim Aufbewahren farblos, wenn durch die Einwirkung der Luft auf die alkalische Lösung die braunfärbenden Substanzen vollkommen verharzt werden. Gewöhnlich enthält der Phenylalkohol eine geringe Menge einer sehr unangenehm riechenden Schwefelverbindung (Schwefelphenyl), welche durch Destillation des Alkohols über etwas Bleioxyd beseitigt wird.

Ein der Formel $C_6H_6O + \frac{1}{2} H_2O$ entsprechendes krystallisirtes Hydrat des Phenylalkohols bildet sich nach F. C. Calvert (1) beim Abkühlen einer Mischung von 4 Th. des Alkohols und 1 Th. Wasser auf 4°. Die Krystalle (sechsseitige rhombische Prismen) lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether, schmelzen bei 16° und verlieren oberhalb dieser Temperatur den Wassergehalt, indem sie in die bei 187° siedende Form des Phenylalkohols übergehen. Dafs der Phenylalkohol keine Säure ist, sondern den alkoholartigen Körpern zugezählt werden mufs, folgert Calvert aus der Beobachtung, dafs die Löslichkeit desselben in Kalilauge von verschiedenem spec. Gew. nicht in demselben Verhältnifs wie der Kaligehalt der letzteren zunimmt. Vermischt man 100 CC. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,03 nach und nach mit je 25 CC. Phenylalkohol, so beginnt erst beim dritten Zusatz eine Ausscheidung, welche aber nun nahezu das Doppelte von der zuletzt zugemischten Portion beträgt; 100 CC. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,06 lassen sich dagegen ohne

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 66; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 190; Zeitschr. Chem. 1865, 531; Chem. Centr. 1865, 922; Bull. soc. chim. [2] IV, 208.

Trübung mit 200 CC. Phenylalkohol vermischen. Die beim Erkalten einer Mischung von concentrirter Kalilauge mit Phenylalkohol sich bildende krystallinische Masse ist nach dem Abpressen nichts anderes als das (fast kalifreie) krystallisirte Hydrat. Erhitzt man mit Ammoniak gesättigten Phenylalkohol, so entweicht das erstere wieder vollständig und eben so existirt keine bestimmte Verbindung des Alkohols mit Bleioxyd, sofern die mit Bleiessig entstehenden Niederschläge je nach dem sorgfältigen Auswaschen 64 bis 83,6 pC. Bleioxyd ergaben. Phenyl-alkohol.

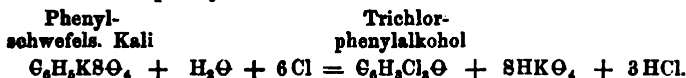
Eine Lösung von reinem Phenylalkohol in wässerigem Ammoniak trübt sich, nach E. Schmidt (1), bei Luftzutritt nach einigen Stunden milchicht und hellt sich nach 2 bis 6 Tagen wieder auf, indem sie dabei hellblau bis violettblau wird. Säuren ändern die blaue Farbe in Roth um und durch Alkalien wird die rothe Flüssigkeit wieder blau.

A. E. Hofmann (2) kommt durch Versuche, welche mit angeblich aus Buchenholztheer bereitetem Kreosot angestellt wurden, zu dem Resultat, daſs das Kreosot des Buchenholztheers wie das des Steinkohlentheers im Wesentlichen aus Phenylalkohol bestehe. Durch die Untersuchungen von Gorup-Besanez (3), von Hlasiwetz (4) und von H. Müller (5) (welche letzteren A. E. Hofmann nicht zu kennen scheint) ist indessen dargethan, daſs das Kreosot des ächten Buchenholztheers bestimmt verschieden ist von dem Phenylalkohol. Kreosot.

Leitet man, nach M. Vogel (6), durch eine wässerige Lösung von phenylschwefels. Kali einen starken Chlor- Trichlor-phenyl-alkohol.

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 727; Chem. Centr. 1866, 386; Chem. News XIII, 51. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 225; Zeitschr. Chem. 1866, 56; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 80. — Erwiederung von Gorup-Besanez J. pr. Chem. XCVII, 68. — (3) Jahresber. f. 1858, 542; f. 1855, 652. — (4) Jahresber. f. 1858, 451. — (5) Jahresber. f. 1864, 525. — (6) J. pr. Chem. XCIV, 449 (256); Zeitschr. Chem. 1865, 529; Chem. Centr. 1865, 943; Bull. soc. chim. [2] IV, 218 (auch IV, 280); J. pharm. [4] III, 233.

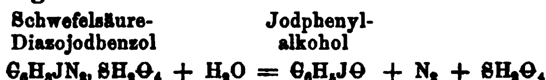
strom, so scheidet sich unter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure ein reichlicher weifser Niederschlag aus, der neben anderen Substitutionsproducten hauptsächlich aus Trichlorphenylalkohol besteht :



Phenylschwefels. Kali — Trichlorphenylalkohol

$$\Theta_6H_5KS\Theta_4 + H_2\Theta + 6Cl = \Theta_6H_3Cl_3\Theta + SHK\Theta_4 + 3HCl.$$

Jodphenylalkohol. Schwefelsäure-Diazojodbenzol zerfällt nach P. Griefs (1) beim Kochen der wässerigen Lösung entsprechend der Gleichung :



Schwefelsäure-Diazojodbenzol — Jodphenylalkohol

$$\Theta_6H_3JN_2, SH_2\Theta_4 + H_2O = \Theta_6H_5J\Theta + N_2 + SH_2\Theta_4$$

in Schwefelsäure, Stickgas und Jodphenylalkohol, welch letzterer in dieser Weise leicht erhalten werden kann. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht nach Jod und Phenylalkohol und krystallisirt in leicht schmelzbaren, weifsen Blättchen (2). Die Bildung des Jodphenylalkohols auf diesem Wege spricht dafür, dafs auch in dem Jodanilin das Jod innerhalb des Radicals den Wasserstoff vertritt.

Trijodphenylalkohol. P. Schützenberger (3) hat in ähnlicher Weise, wie früher (4) den Mono- und Dijodphenylalkohol, auch den *Trijodphenylalkohol*, $\Theta_6H_3J_3\Theta$, dargestellt. Behandelt man, nach längerer Einwirkung einer gröfseren Menge von Chlorjod auf den Phenylalkohol, das Product der Reaction mit kohlens. Natron und dann mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein Gemenge von Di- und Trijodphenylalkohol nieder, welchem der erstere durch siedenden 60procentigen Alkohol entzogen wird. Aus einer Lösung in starkem Alkohol krystallisirt der Trijodphenylalkohol

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 427; Chem. Centr. 1866, 286. — (2) Schützenberger und Sengenwald (Jahresber. f. 1862, 414) beschreiben den Jodphenylalkohol als syrupartigen Körper. — (3) Bull. soc. chim. [2] IV, 102; J. pr. Chem. XCV, 501; Chem. Centr. 1865, 1119; Phil. Mag. [4] XXX, 357. — (4) Jahresber. f. 1862, 418.

nur beim freiwilligen Verdunsten in gelben, warzigen, aus Nadeln bestehenden Kugelaggregaten, die sich leicht in Aether lösen und beim Erhitzen viel Jod entwickeln. Der in Alkohol unlösliche Theil des Products besteht aus einer gelben, in Aether leicht löslichen und daraus in Nadeln krystallisirenden Substanz, deren Analyse der Formel $\mathrm{C}_{10}H_4J_2$ entspricht und die wahrscheinlich von einer Verunreinigung des Phenylalkohols abstammt. Behandelt man den Trijodphenylalkohol von Neuem mit überschüssigem Chlorjod, so scheidet sich alles Jod aus, indem *Pentachlorphenylalkohol* entsteht, der durch Sublimation in weifsen, 3 bis 4 Centim. langen Nadeln erhalten werden kann.

D. Müller (1) hat die nachstehenden pikrins. Salze untersucht : Pikrinsäure.

Pikrins. Manganoxydul,	$C_{12}H_2(NO_4)_3MnO_2$	+ 5 HO	hellgelbe rhombische Krystalle
„ Kupferoxyd,	$C_{12}H_2(NO_4)_3CuO_2$	+ 10 HO	grüne quadratische Krystalle
„ Cadmiumoxyd,	$C_{12}H_2(NO_4)_3CdO_2$	+ 7 HO	hellgelbe rhombische Krystalle
„ Eisenoxydul,	$C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2$	+ 5 HO	gelbbraune, unter 100° beständige Kr.
„ Magnesia-Natron,	$2\,C_{12}H_2(NO_4)_3MgO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 18HO	gelbe, blumenkohlartige Krystallaggregate
„ Eisenoxydul-Natron,	$C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 12 HO,	„
„ Kobaltoxydul-Natron,	$C_{12}H_2(NO_4)_3CoO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 12 HO,	„
„ Nickeloxydul-Natron,	$C_{12}H_2(NO_4)_3NiO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 12 HO,	„
„ Zinkoxyd-Natron,	$C_{12}H_2(NO_4)_3ZnO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 12 HO,	„
„ Cadmiumoxyd-Natron,	$C_{12}H_2(NO_4)_3CdO_2$ / $3\,C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2$	+ 12 HO,	„
„ Thonerde,	$2\,C_{12}H_2(NO_4)_3O_2,\ Al_2O_3$	+ 16 HO,	gelbe Nadeln
„ Eisenoxyd	$2\,C_{12}H_2(NO_4)_3O_2,\ Fe_2O_3$	+ 16 HO,	röthlichgelbe Nad.

(1) Pogg. Ann. CXXIV, 103; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 189; J. pr. Chem. XCVI, 55; Chem. Centr. 1865, 279; Bull. soc. chim. [2] V, 284.

Pikrinsäure. Die Darstellung der drei ersten Salze geschah durch Auflösen des betreffenden kohlens. Oxyds in wässeriger Pikrinsäure, die des Eisenoxydulsalzes auch durch Zersetzung von schwefels. Eisenoxydul mit pikrins. Baryt, oder durch Behandeln von metallischem Eisen mit heifser wässeriger Pikrinsäure. Die Doppelsalze bildeten sich beim langsamen Verdunsten eines Gemisches von 2 Aeq. pikrins. Natron mit 1 Aeq. des anderen Salzes. Neutrale Lösungen von Thonerde (oder Brechweinstein) werden durch Pikrinsäure nicht gefällt; das durch Wasser zersetzbare Thonerde- oder Eisenoxydsalz krystallisirt aus der Lösung des frisch gefällten Oxydhydrats in heifser Pikrinsäure. — Metallisches Eisen, Aluminium, Zink und Kupfer (aber nicht Gold, Platin und Silber) lösen sich in Pikrinsäure ohne Gasentwickelung, aber unter theilweiser Zersetzung der Säure.

Nach C. D. Braun (1) wird Pikrinsäure durch Ferrocyankalium und bei Gegenwart von Alkali noch weit leichter durch Traubenzucker zu Pikraminsäure reducirt. Vermischt man eine mit etwas Natronlauge versetzte und auf etwa 90° erhitzte Traubenzuckerlösung mit einigen Tropfen Pikrinsäure, so tritt beim Kochen, je nach der Concentration, eine intensiv blutrothe oder rothe Färbung ein. Braun empfiehlt diese auch mit Fruchtzucker und Milchzucker, aber nicht mit Rohrzucker und Mannit eintretende Reaction zur Erkennung des Traubenzuckers.

Chloranil. Die von E. Robiquet (2) durch Einwirkung von Chlor auf eine wässerige oder alkoholische Lösung von Aloë entstehenden, als Chloraloïl und Chloralois bezeichneten Producte sind, nach C. Finckh (3), nichts anderes

(1) J. pr. Chem. XCVI, 411; Zeitschr. anal. Chem. IV, 185; Zeitschr. Chem. 1865, 744; Chem. Centr. 1866, 218. — (2) Ann. Ch. Pharm. LX, 296; Berzelius' Jahresber. XXVII, 496. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 241; Zeitschr. Chem. 1865, 517; J. pr. Chem. XCVI, 253; Bull. soc. chim. [2] V, 296.

als *Chloranil*, $C_6Cl_4O_2$. In reichlicher Menge bildet sich dasselbe, wenn in eine mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung der Aloë allmälig chlors. Kali eingetragen wird.

Metapurpursäure.

Nach L. Pfaundler und A. Oppenheim (1) bildet sich durch Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenylsäure eine als *Metapurpursäure* bezeichnete Säure, welche zu der aus Pikrinsäure abstammenden Isopurpursäure (2) in derselben Beziehung steht, wie die Dinitrophenylsäure zur Pikrinsäure selbst :

Metapurpurs. Kali	Isopurpurs. Kali
	

Vermischt man eine auf 60° erwärmte Lösung von 2 Th. Cyankalium allmälig mit einer concentrirten wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung von Dinitrophenylsäure (welche als Barytsalz aus der durch gewöhnliche Salpetersäure nicht mehr angreifbaren Mutterlauge der Pikrinsäurefabrikation gewonnen werden kann), so färbt sich die Flüssigkeit unter Ammoniakentwickelung braunroth und scheidet beim Erkalten Krystallflimmer von leicht zersetzbarem metapurpurs. Kali ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und behutsamem Umkrystallisiren der Formel $C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$ entspricht. Es ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure tief dunkelroth mit grünlichem Metallglanz und löst sich in Wasser und in Alkohol mit intensiv kirschrother Farbe. Die Lösung riecht wie die des löslicheren isopurpurs. Kali's nach Cyansäure und giebt mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, schwefels. Kupfer und salpeters. Silber braune Niederschläge. Das dunkelrothe, metallisch grünglänzende Silbersalz ist durch Waschen nur schwierig kalifrei zu erhalten. — Einfach-nitrirte Verbindungen, wie Nitrobenzoësäure (vgl. auch S. 528), Nitrobenzol oder Nitronaphtalin werden durch

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 99; J. pharm. [4] III, 78; Zeitschr. Chem. 1865, 469; Chem. Centr. 1865, 1088. — (2) Jahresber. f. 1859, 457.

eine Lösung von Cyankalium nicht angegriffen und Dinitrobenzol oder Dinitronaphtalin liefern rothe oder grüne, äufserst zersetzbare Substanzen.

Chrysocyaminsäure.

Chrysaminsäure geht, nach C. Finckh (1), bei der Behandlung mit wässerigem Cyankalium in eine neue, der Isopurpursäure von Hlasiwetz (2) nahestehende Säure, die *Chrysocyaminsäure*, über, nach der Gleichung :

Chrysaminsäure Chrysocyaminsäure



$$C_7H_2N_2O_6 + 3\,CNH + 2\,H_2O = C_9H_3N_3O_6 + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Erwärmt man Chrysaminsäure mit 2 Th. Cyankalium und 12 bis 15 Th. Wasser, so entwickelt sich Blausäure und Ammoniak und nach einigen Stunden scheidet sich ein Kalisalz aus, welches durch mehrmaliges Ausfällen mit kohlens. Kali und schliefslich durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zu reinigen ist. Es scheidet sich beim Verdampfen der violettrothen Lösung als bronzefarbige Haut und beim Erkalten als dunkler krystallinischer Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_2KN_3O_6 + 1^1/_2\,H_2O$ entspricht; bei 120° ist das Salz wasserfrei. Das Ammoniaksalz, $C_9H_2(NH_4)N_3O_6 + 1^1/_2\,H_2O$, bildet dunkelgrüne Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als das Kalisalz; das Barytsalz, $C_9H_2BaN_3O_6$, das Kalksalz, $C_9H_2CaN_3O_6$, das Silbersalz, $C_9H_2AgN_3O_6$, und das Bleisalz, $C_9H_2PbN_3O_6$, sind in der Hitze verpuffende, rothbraune, beim Reiben metallglänzende Niederschläge. Die aus dem Kalisalz durch verdünnte Salpetersäure abgeschiedene Chrysocyaminsäure, $C_9H_3N_3O_6 + 1^1/_2\,H_2O$, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und nach dem Trocknen metallglänzend. — Für die Ansicht, dafs die Chrysaminsäure als eine Dinitrosäure zu betrachten ist, spricht die Thatsache, dafs einfach nitrirte Säuren, wie Nitrobenzoësäure, durch Cyankalium nicht angegriffen werden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 229; Zeitschr. Chem. 1865, 519; Chem. Centr. 1865, 471; J. pr. Chem. XCVI, 378; Bull. soc. chim. [2] IV, 214; J. pharm. [4] II, 422. — (2) Jahresber. f. 1859, 457.

Finckh (1) hat auch die von Schunck und von Mulder schon analysirte, bei der Darstellung der Chrysaminsäure als Nebenproduct auftretende Aloëtinsäure nochmals untersucht. Das nach dem Verfahren von Schunck durch Behandlung von Aloë mit Salpetersäure als grünlichgelber Niederschlag erhaltene Gemenge von Chrysaminsäure, Aloëtinsäure und wenig Pikrinsäure wird zur Trennung der Säuren mit wässerigem essigs. Kali bis zum Verjagen der Essigsäure digerirt und die gebildeten Kalisalze mit kaltem Wasser behandelt, wo das aloëtins. Kali in Lösung geht. Diese Lösung liefert, mit essigs. Baryt verdampft, warzige Krystallkrusten von aloëtins. Baryt, aus welchem die Aloëtinsäure durch kalte verdünnte Salpetersäure abgeschieden wird. Das in kaltem Wasser unlösliche Gemenge der Kalisalze wird aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt, wo sich zuerst das fast reine chrysamins. Kali, dann das pikrins. Salz abscheidet. Die Aloëtinsäure, $\mathrm{G_7H_3N_2O_5} + {}^1/_2\,\mathrm{H_2O}$, ist ein gelbes amorphes Pulver, welches bei 120° unter Verlust des Wassergehalts braun wird und bei stärkerem Erhitzen verpufft. Sie löst sich nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Weingeist; die purpurrothe Lösung wird durch Säuren gelb und beim Neutralisiren wieder roth. Sie schmeckt stark bitter und kratzend, zersetzt kohlens. Salze und bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden mit rother Farbe in Wasser lösliche, mit Metalloxyden dagegen schwer lösliche Salze. Analysirt wurden das Barytsalz, $\mathrm{G_7HBaN_2O_5}$, und das Silbersalz, $\mathrm{G_7HAgN_2O_5}$. Die Aloëtinsäure, $\mathrm{G_7H_2N_2O_5}$, ist demnach sauerstoffärmer als die Chrysaminsäure, $\mathrm{G_7H_2N_2O_6}$; beim Kochen der Aloëtinsäure mit Salpetersäure entsteht auch zuerst Chrysaminsäure und dann Pikrinsäure. — Digerirt

Aloëtinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 236; Zeitschr. Chem. 1865, 522; J. pr. Chem. XCVI, 377; Chem. Centr. 1865, 490; Bull. soc. chim. [2] IV, 218; J. pharm. [4] II, 77.

man Aloëtinsäure mit einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium, so bildet sich ein gallertartiger indigblauer, kaum in Wasser aber in Alkalien löslicher Körper, dessen Zusammensetzung der (noch nicht sicher festgestellten) Formel $C_{14}H_8N_2O_7$ entspricht.

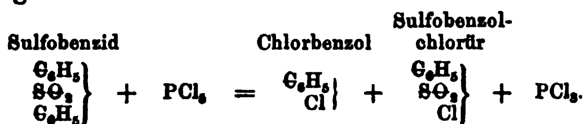
Essigs. Phenyl. J. Broughton (1) stellte reines essigs. Phenyl, $C_8H_8O_2 = C_2H_3(C_6H_5)O_2$, nach dem S. 300 angegebenen Verfahren, durch Erhitzen von 20 Th. entwässertem Bleizucker, 3 Th. Phenylalkohol und einem Ueberschufs von Schwefelkohlenstoff auf 170° in zugeschmolzenen (zur Vermeidung von Explosionen mehrmals zu öffnenden) Röhren dar. Der über 190° siedende Theil des Products liefert das essigs. Phenyl durch fractionirte Destillation als farblose, eigenthümlich scharf riechende Flüssigkeit, von dem spec. Gew. 1,074, dem Siedepunkt 200° und der Dampfdichte 4,59 (gef. 4,72). Es wird beim Aufbewahren gelblich, löst sich in Wasser, reagirt neutral und wird durch Wasser selbst bei 180° kaum zersetzt. Beim Sieden mit Kalilauge entsteht essigs. Kali und Phenylalkohol. Es hat denselben Brechungsexponenten wie leicht schmelzbares deutsches Glas, sofern Röhren aus diesem Glas beim Eintauchen in die Verbindung unsichtbar werden.

Phenylphosphorsäure. Krystallisirter Phenylalkohol bildet, nach H. Müller (2), mit wasserfreier Phosphorsäure eine teigartige Masse, aus welcher nach dem Abdestilliren des unveränderten Alkohols durch Sättigen der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz erhalten werden kann. Die aus diesem Salz abgeschiedene *Phenylphosphorsäure* ist eine schwere ölartige Flüssigkeit. Sie bildet ziemlich beständige, meist deutlich krystallisirbare Salze, welche bei 40° bis 60° am löslichsten sind. Das Bleisalz ist ein

(1) In der S. 300 angeführten Abhandlung. — (2) Chem. News XII, 283.

weifser krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger, bald sich bräunender Niederschlag. Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Zinksalze erzeugen mit einem phenylphosphors. Salz erst beim Erhitzen eine in der Kälte wieder lösliche Fällung.

Das durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol entstehende Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, schmilzt nach R. Otto (1) bei 128 bis 129° und krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln, aus einem Gemisch von Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür auch in grofsen wohlausgebildeten Rhomboëdern (2). Mit Fünffach-Chlorphosphor zerfällt es in Monochlorbenzol, Sulfobenzolchlorür und Dreifach-Chlorphosphor nach der Gleichung : Sulfobenzid.



$$\underset{\text{Sulfobenzid}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}} + PCl_5 = \underset{\text{Chlorbenzol}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Sulfobenzolchlorür}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}} + PCl_3.$$

Der unter 100° siedende Theil des im Oelbade auf 160 bis 170° erhitzten Gemenges von Fünffach-Chlorphosphor und Sulfobenzid enthält den Dreifach-Chlorphosphor; der zwischen 100 und 150° übergehende liefert nach dem Waschen mit kalihaltigem und reinem Wasser durch mehrmalige Rectification das *Monochlorbenzol*, C_6H_5Cl (Siedep. 133 bis 134°), aus welchem durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure das aus absolutem Alkohol in langen Nadeln krystallisirende Monochlornitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)Cl$, erhalten wird. Der zwischen 240 und 250° siedende Antheil enthält das *Sulfobenzolchlorür*, $C_6H_5SO_2Cl$ (Siedep. 246 bis 247°), welches sich mit weingeistigem Kali unter Bildung von sulfobenzols. Kali, $C_6H_5KSO_3$, zersetzt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 154; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 428; J. pr. Chem. XCVIII, 204, Chem. Centr. 1865, 1136; Bull. soc. chim. [2] V, 448. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 609; f. 1861, 617.

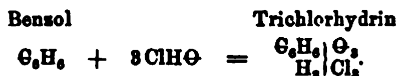
Sulfobenzolsäure.

J. Stenhouse (1) hat die Producte der trockenen Destillation einiger Salze der Sulfobenzolsäure untersucht. Diese Säure bildet sich auch bei mehrstündigem Erhitzen von 4 Vol. concentrirter Schwefelsäure mit 5 Vol. Benzol, und zur Darstellung gröfserer Mengen ist die Anwendung des Schwefelsäurehydrats der rauchenden Säure selbst vorzuziehen. Das durch doppelte Zersetzung des Kalksalzes erhaltene *sulfobenzols. Natron*, $ \text{Ɵ}_6H_5NaS\text{Ɵ}_3 $, liefert bei der trockenen Destillation (am besten von je 25 bis 30 Grm.) neben viel Kohlensäure und schwefliger Säure einen ölartigen Körper, welcher zum gröfseren Theil aus *Phenylsulfür*, $(\text{Ɵ}_6H_5)_2S$, besteht. Dieses ist eine fast farblose, stark lichtbrechende und etwas lauchartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,119 und dem constanten Siedepunkt 292°,5. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Weingeist und mischbar in allen Verhältnissen mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen, nach und nach ölartig werdenden Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phenylsulfür mit purpurrother, beim stärkeren Erhitzen schwarzgrüner Farbe, unter Bildung einer Säure, deren Kalksalz in Wasser löslich ist. Beim Kochen mit starker Salpetersäure, leichter bei halbstündiger Digestion mit zweifachchroms. Kali und mit 2 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Phenylsulfür ein mit dem Sulfobenzen von Mitscherlich isomerer, von Stenhouse *Sulfobenzolen* genannter Körper von der Formel $\text{Ɵ}_{12}H_{10}S\text{Ɵ}_2$. Das Sulfobenzolen bildet, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol Prismen, die oft eine bedeutende Gröfse erreichen und nach Ch. Brooke's Bestimmung dem monoklinometrischen System angehören. Sie zeigen die Combination der Flächen $(\infty P \infty) . \infty P \infty . P n . 0 P$, und die,

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 351 (vorläufige Anzeige XIV, 89).

wegen unvollkommener Spiegelung nur annähernd bestimmbaren Neigungen von ($\infty P \infty$) : $\infty P \infty$ = 85°30′ und 94°30′; ($\infty P \infty$) : P n = 71°40′; $\infty P \infty$: 0 P = 69°40′. Durch Vorherrschen von ($\infty P \infty$) sind die Krystalle tafelartig ausgebildet. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es ähnlich wie chlors. Kali, übrigens in derselben Form und mit denselben Winkeln wie aus Benzol; es löst sich leicht in Aether und in Schwefelkohlenstoff, aber nur schwierig in siedendem Wasser, aus dem es beim Erkalten vollständig herauskrystallisirt. Es schmilzt bei 126° und destillirt bei weit höherer Temperatur. Aus der Lösung in heifser Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt; durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein in heifsem Alkohol schwerlösliches, in Nadeln krystallisirendes Oxydationsproduct. Sulfobenzols. Kalk liefert bei der trockenen Destillation eine etwas geringere Ausbeute an Phenylsulfür. Sulfobenzols. Ammoniak zersetzt sich bei etwa 200° mit grofser Leichtigkeit, indem (neben schwefliger Säure, Ammoniak, Benzol und etwas Phenylsulfür) ein krystallinischer Körper entsteht, der nichts anderes als *Sulfobenzolamid*, $G_6H_7NS\Theta_2$, ist. Dasselbe krystallisirt aus Weingeist oder Wasser in dem Napthalin ähnlichen, bei 153° schmelzenden Blättern. Sulfobenzolsäure.

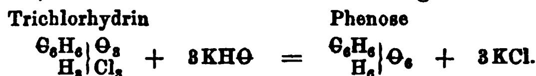
L. Carius (1) hat, im Anschlufs an die Untersuchung über den Propylphycit (S. 498), auch aus Benzol einen zuckerähnlichen Körper, die *Phenose*, $G_6H_{12}\Theta_6$, dargestellt. Wie schon im Jahresbericht f. 1863, 535 kurz angedeutet wurde, bildet sich aus Benzol durch Addition von unterchloriger Säure das Trichlorhydrin der Phenose nach der Gleichung: Phenose.



$$G_6H_6 + 3ClH\Theta = \begin{matrix} G_6H_6 \\ H_3 \end{matrix}\Big\} \begin{matrix} \Theta_3 \\ Cl_3 \end{matrix}.$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 323; Zeitschr. Chem. 1866, 67; J. pr. Chem. XCVIII, 172; Chem. Centr. 1866, 84; Ann. ch. phys. [4] VIII, 193; Bull. soc. chim. [2] VI, 61; Phil. Mag. [4] XXXI, 453; Chem. News XIII, 161.

Phenose. Die Darstellung dieses Trichlorhydrins gelingt am besten, wenn man die mittelst 216 Grm. Quecksilberoxyd und 1 Liter Wasser erhaltene, gut abgekühlte unterchlorige Säure mit 26 Grm. Benzol unter öfterem Schütteln zwei Tage lang in Berührung läfst. Die abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Letzterer hinterläfst das Trichlorhydrin als farblose dicke Flüssigkeit, welche im leeren Raum über Schwefelsäure allmälig krystallinisch wird. Es krystallisirt aus Aether in oft ziemlich grofsen, sehr dünnen Blättchen, schmilzt bei etwa 10°, nimmt aus der Luft rasch Wasser auf und zersetzt sich dann unter Bildung theerartiger Producte. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser verdampft ein Theil unzersetzt. Es riecht nur schwach, schmeckt brennend, löst sich nur wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol und zersetzt sich mit Alkalien unter Bildung von zwei Körpern, von denen der eine, die Benzensäure (S. 327), bei heftiger Reaction fast allein auftritt; der andere, die Phenose, bildet sich nach der Gleichung:



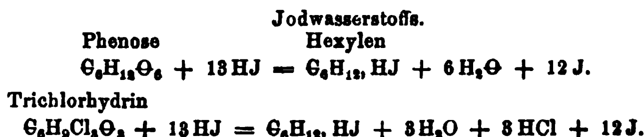
$$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix} + 3KHO = \left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 + 3KCl.$$

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt sich das Trichlorhydrin leicht zu Oxalsäure. Zur Darstellung der Phenose erwärmt man die stark mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung von 1 Mol. Trichlorhydrin 6 bis 8 Stunden lang mit 3 Mol. kohlens. Natron im Wasserbad, neutralisirt dann genau mit Salzsäure und schüttelt (zur Entfernung von unverändertem Trichlorhydrin und Benzensäure) mit Aether. Die Lösung wird dann vorsichtig fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und diefs nach erneutem Verdampfen wiederholt. Beim langsamen Verdunsten dieses Auszugs scheiden sich, neben Kochsalz, tafelförmige Krystalle ab, wahrscheinlich einer Verbindung der Phenose mit Chlornatrium. Die Mutterlauge wird, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, mit

essigs. Blei genau aus gefällt, das Filtrat und die alkoholische Waschflüssigkeit mit Ammoniak und ammoniakalischem essigs. Blei vermischt und der Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird durch vorsichtige Behandlung mit kohlens. Silber von den letzten Spuren Chlorwasserstoff befreit, wenn nöthig mit Thierkohle entfärbt und dann verdampft. Nach längerem Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure ist die Phenose eine feste, schwach gefärbte, amorphe Masse, die an der Luft zerfliefst; sie schmeckt süfs, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sie zersetzt sich schon etwas über 100° unter Bräunung und Verbreitung des Geruchs nach Caramel; bei der trockenen Destillation entsteht, neben theerartigen Producten, viel Essigsäure. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien bilden sich humusartige Körper, mit letzteren auch eine der Glucinsäure verwandte, amorphe zerfliefsliche Säure, deren Kalksalz der Formel $\mathrm{Ɵ_6H_{11}CaƟ_6}$ entspricht. Die alkoholische Lösung der Phenose giebt mit weingeistigem Kali einen zähen Niederschlag einer Kaliumverbindung, aus welcher durch Fällung mit essigs. Blei und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Phenose sich unverändert wieder gewinnen läfst. Die wässerige Lösung der Phenose löst Kalk und Baryt so wie auch (ohne Entwickelung von Kohlensäure) kohlens. Kalk auf. Die durch Fällung mit ammoniakalischem essigs. Blei erhaltene Bleiverbindung, $\mathrm{Ɵ_6H_6Pb_6Ɵ_6}$, nimmt im feuchten Zustande sehr rasch Kohlensäure auf. Die Lösung der Phenose in concentrirter Schwefelsäure enthält eine Sulfosäure, deren Barytsalz beim Verdampfen unter Abscheidung von schwefels. Baryt zersetzt wird. Durch selbst verdünnte Salpetersäure wird die Phenose zu Oxalsäure oxydirt. Sie verhindert, wie Traubenzucker, die Fällung des Kupferoxyds durch Kali und die blaue Lösung scheidet beim Stehen allmälig, beim

Phenose.

Kochen sofort Kupferoxydul ab. Auch die Mischung mit schwefels. Kupfer und essigs. Natron trübt sich in gelinder Wärme unter Fällung von Kupferoxydul; Silbersalze werden in alkalischer Lösung sogleich reducirt. In Berührung mit Hefe oder faulem Käse und kohlens. Kalk scheint die Phenose nicht zu gähren. — Destillirt man eine concentrirte Lösung der Phenose mit gesättigter Jodwasserstoffsäure, so destillirt, indem der gröfsere Theil der Phenose verkohlt, jodwasserstoffs. Hexylen, C_6H_{12}, HJ, über, welches mit β Hexyljodür identisch zu sein scheint. Auch aus dem Trichlorhydrin entsteht diese Verbindung (1), namentlich wenn dasselbe mit Jodwasserstoffsäure in verschlossenem Rohr auf 120° erhitzt wird. Destillirt man das Trichlorhydrin mit Jodwasserstoffsäure, so geht jodwasserstoffs. Hexylen über, aber gleichzeitig bleibt ein jodhaltiger, vielleicht der Formel $C_{18}H_{30}J_2O$ entsprechender Körper im Rückstand. Derselbe ist, nach dem Waschen mit Kali, fest, krystallinisch, schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig. Destillirt man das jodwasserstoffs. Hexylen (oder zweckmäfsiger das durch Erhitzen von Trichlorhydrin mit nicht ganz gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 150° entstehende Product) mit alkoholischer Kalilösung, so geht bei 68 bis 72° siedendes *Hexylen* (Caprolen), C_6H_{12} (Dampfdichte 2,91, gef. 2,84), über. Die Bildung des jodwasserstoffs. Hexylens aus Phenose und Trichlorhydrin entspricht den Gleichungen :



Phenose — Jodwasserstoffs. Hexylen

$$C_6H_{12}O_6 + 13\,HJ = C_6H_{12}, HJ + 6\,H_2O + 12\,J.$$

Trichlorhydrin

$$C_6H_9Cl_3O_3 + 13\,HJ = C_6H_{12}, HJ + 3\,H_2O + 3\,HCl + 12\,J.$$

(1) Vorläufige Mittheilung : Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 71; Zeitschr. Chem. 1865, 697; Ann. ch. phys. [4] VI, 478; Bull. soc. chim. [2] V, 218.

Tolyl- und Benzylverbindungen. Methyl- und Aethyltoluol.

Methyltoluol, $C_8H_{10} = CH_3, C_7H_7$, erhält man, nach E. Glinzer und R. Fittig (1), in analoger Weise wie das Aethylphenyl (2) durch Einwirkung von Natrium auf eine durch Eis abgekühlte Mischung von Bromtoluol, Jodmethyl und vollkommen wasser- und alkoholfreiem Aether. Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von dem Siedepunkt 139 bis 140° und dem spec. Gew. 0,8621 bei 19°,5. Es riecht eigenthümlich, nicht benzolartig, unterscheidet sich durch den um 6 bis 7° höheren Siedepunkt von dem isomeren Aethylphenyl und ist wahrscheinlich identisch mit dem Xylol des Steinkohlentheeröls. Das Barytsalz, $C_8H_9BaSO_3$, der mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Sulfosäure krystallisirt wie der xylolschwefels. Baryt in kugeligen Aggregaten; das Kalisalz, $C_8H_9KSO_3$, in seideglänzenden Blättchen. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Methyltoluol beim Erwärmen in zwei isomere Dinitroverbindungen, $C_8H_8(NO_2)_2$, von denen die eine, mit dem Schmelzp. 123°,5, in langen, haarfeinen Nadeln krystallisirt; die andere schmilzt, wie das Dinitroxylol, bei 93° und bildet grofse, farblose, monoklinometrische Krystalle. Tropft man Methyltoluol in eine Anfangs abgekühlte Mischung von 2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure, so bildet sich *Trinitromethyltoluol*, $C_8H_7(NO_2)_3$, als weifser Niederschlag, der aus Alkohol in ziemlich grofsen, sternförmig vereinigten Krystallen anschiefst. Es schmilzt bei 137°. Während das Aethylphenyl mit chroms. Kali und Schwefelsäure zu Benzoësäure oxydirt wird, liefert das Methyltoluol (wie auch das Xylol) bei derselben Behandlung Terephtalsäure, $C_8H_6O_4$. — *Aethyltoluol*, C_9H_{12}

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 303; im Ausz. J. pr. Chem. XCVIII, 58; Chem. Centr. 1866, 89; vorläufige Anzeige : Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 47; J. pr. Chem. XCVI, 475; Ann. ch. phys. [4] IV, 502; Bull. soc. chim. [2] IV, 36; mit theoretischen Betrachtungen von Fittig über isomere und homologe Verbindungen : Zeitschr. Chem. 1865, 4; Chem. Centr. 1865, 104. — (2) Jahresber. f. 1864, 519

$= C_2H_5, C_7H_7$, erhält man in derselben Weise durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Bromtoluol und Bromäthyl. Es riecht eigenthümlich, dem Methyltoluol ähnlich, siedet bei 159 bis 160° und hat das spec. Gew. 0,8652 bei 21°. Es unterscheidet sich von dem Cumol aus Cuminsäure oder Steinkohlentheeröl durch seinen Siedepunkt, von dem Mesitylen auch durch sein Verhalten gegen Reagentien. Durch kalte rauchende Salpetersäure entsteht eine ölartige, nicht destillirbare Nitroverbindung, wahrscheinlich $C_9H_{10}(NO_2)_2$; mit warmer Salpeterschwefelsäure bildet sich *Trinitroäthyltoluol*, $C_9H_9(NO_2)_3$, welches in grofsen, wie es scheint rhomboëdrischen Krystallen von dem Schmelzpunkt 92° anschiefst. Durch Chromsäure wird das Aethyltoluol ebenfalls zu Terephtalsäure oxydirt.

Monobromtoluol. Brom wirkt, nach Glinzer und Fittig (1), schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung und Freiwerden von Bromwasserstoff auf Toluol ein, indem *Monobromtoluol*, C_7H_7Br, entsteht. Zur Darstellung gröfserer Mengen läfst man das Brom tropfenweise in abgekühltes reines (im Ueberschufs bleibendes) Toluol fallen, destillirt alsdann und reinigt das Product durch Schütteln mit Natronlauge, Entwässern mit Chlorcalcium und wiederholte Rectification. Das Monobromtoluol ist eine farblose Flüssigkeit von dem Siedepunkt 179° und dem spec. Gew. 1,4092 bei 21°,5. Nur die nicht völlig gereinigte Verbindung hat einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Die Thatsache, dafs das Monobromtoluol nahezu denselben Siedepunkt hat wie das (nach Cannizzaro bei 175 bis 176° siedende) mit Chlorbenzyl identische Chlortoluol, sowie der Umstand, dafs das Chlortoluol eine reichliche Ausbeute von Dibenzyl (ohne nennenswerthe Nebenproducte),

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 301; J. pr. Chem. XCVIII, 58.

das Bromtoluol dagegen nur wenig Dibenzyl liefert, sprechen für eine verschiedene Constitution beider Körper.

H. Limpricht (1) fand, dafs bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Chlorbenzoyl, aufser der von Schischkoff und Rosing (2) beobachteten Verbindung $G_7H_5Cl_3$, auch noch der Körper $G_7H_4Cl_4$ und wahrscheinlich auch $G_7H_3Cl_5$ gebildet wird. Man erhält dieselben durch 48stündiges Erhitzen gleicher Mol. Chlorbenzoyl und Fünffach-Chlorphosphor auf 180° und fractionirte Destillation des farblosen Products. Der durch sehr oft wiederholte Rectification von Chlorbenzoyl getrennte, bei 216 bis 218° siedende Antheil entspricht der Formel $G_7H_5Cl_3$. Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende, etwas nach Chlorbenzoyl riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,61 bei 13°. Sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Benzol und wird durch Wasser (vollständig erst bei 140 bis 150°) nach der Gleichung : $G_7H_5Cl_3 + 2 H_2\Theta = G_7H_6\Theta_2 + 3 HCl$ in Benzoësäure und Salzsäure zersetzt. — Die Verbindung $G_7H_4Cl_4$ entsteht in geringerer Menge. Sie siedet bei etwa 250°, hat das spec. Gew. 1,74 bis 1,76, verhält sich gegen Lösungsmittel wie die vorhergehende und zersetzt sich bei 140 bis 150° mit Wasser in Salzsäure und in Chlorbenzoësäure : $G_7H_4Cl_4 + 2 H_2\Theta = G_7H_5Cl\Theta_2 + 3 HCl$. Diese Verbindung ist isomer mit der von Kolbe und Lautemann (3) aus Salicylsäure und Fünffach-Chlorphosphor gewonnenen; sie ist vielleicht identisch mit der von Kämmerer und Carius (4) aus dem Chlorid der Benzoschwefelsäure dargestellten. — Der oberhalb 250° siedende Antheil des obigen Products zerfällt durch fractionirte Destillation in die Verbindung $G_7H_4Cl_4$, und in wenig eines höher als 310° siedenden, dickflüssigen, gelblichen Liquidums, welches

Monochlor-Chlorobenzol.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 55; im Ausz. J. pr. Chem. XCVI, 382; Bull. soc. chim. [2] V, 51. — (2) Jahresber. f. 1858, 279. — (3) Jahresber. f. 1860, 288. — (4) Jahresber. f. 1864, 349.

Monochlor-Chlorobenzol. vielleicht die Verbindung $C_7H_3Cl_5$ enthält. — In einer weiteren Abhandlung bezeichnet Limpricht (1) den Körper $C_7H_5Cl_3$ als *einfach-gechlortes Chlorobenzol* und als identisch mit dem von Cahours (2) durch Einwirkung von Chlor auf Chlorobenzol erhaltenen Product. Das mittelst Chlorbenzoyl und Fünffach-Chlorphosphor dargestellte *Monochlor-Chlorobenzol* zeigt nachstehendes Verhalten: Es wird durch Natrium in der Siedehitze nicht angegriffen, durch Zinknatrium aber leicht zersetzt, indem eine braune, harzartige, in Aether lösliche Substanz entsteht. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bildet sich ein rothes, mit Quecksilberoxyd verbindbares Oel. Trockenes Ammoniak wirkt, auch bei Gegenwart von wasserfreiem Aether, selbst bei 140° nicht auf Monochlor-Chlorobenzol ein; erhitzt man dieses aber mit wässerigem Ammoniak auf 130 bis 140°, so bildet sich nach der Gleichung: $C_7H_5Cl_3 + NH_3 = C_7H_5N + 3\,HCl$ Benzonitril, welches theilweise in Benzamid und benzoës. Ammoniak übergeht. Anilin erzeugt bei gelindem Erwärmen unter heftiger Reaction eine rothgelbe harzige Masse, welche aus salzs. Anilin und dem der Formel $C_{19}H_{16}N_2$, HCl entsprechenden, aus heifsem Weingeist in Nadeln krystallisirenden salzs. Salz einer neuen organischen Base, $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_2(C_7H_5)HN_2$, besteht. Die daraus durch Natronlauge abgeschiedene Base bildet kleine, bei 142° schmelzende, in Weingeist schwer, in Aether leicht lösliche Prismen. Feuchtes Silberoxyd zerlegt das Monochlor-Chlorobenzol in Chlorsilber, Benzoësäure und Wasser; trockenes Silberoxyd bildet Chlorsilber und Benzoësäureanhydrid; absoluter Alkohol bei 130 bis 140° Chloräthyl, Benzoësäure und Wasser. Mit Natriumalkoholat entsteht bei mehrstündigem Erhitzen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 80; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 169; Chem. Centr. 1865, 474 (auch 696); J. pr. Chem. XCVI, 416; Ann. ch. phys. [4] VI, 483; Bull. soc. chim. [2] V, 125. — (2) Jahresber. f. 1863, 537.

im Wasserbade neben Chlornatrium ein bei 220 bis 225° siedender Aether von der Formel $C_7H_5(C_2H_5)_3O_3$. Cyansilber wird auch bei anhaltendem Erhitzen auf 100° nur zum kleinen Theil in Chlorsilber verwandelt; salpeters. Silber bildet, mit Aether übergossen, schon bei gewöhnlicher Temperatur Benzoësäure; schwefels. Silber wird bei 100° nur unvollständig zersetzt. Essigs. Silber verwandelt sich in Berührung mit Monochlor-Chlorobenzol und wasserfreiem Aether nach längerer Zeit in Chlorsilber und in eine wasserhelle Flüssigkeit [vielleicht $C_7H_5(C_2H_3O)_3O_3$], welche beim Stehen an der Luft, unter Verdunstung von Essigsäureanhydrid, krystallinisch wird und dann der Formel $C_7H_5(C_2H_3O)O_2$ entspricht. Diese letztere Verbindung schmilzt bei 70° und ist isomer mit dem ölartigen Benzoyl-Acetyl-Anhydrid, C_7H_5O, C_2H_3O, O; es zerfällt auch wie dieses bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. Bernsteins. Silber zersetzt sich mit Monochlor-Chlorobenzol unter Bildung einer ölartigen, allmälig erstarrenden Substanz, welche aus den Anhydriden der Bernsteinsäure und Benzoësäure zu bestehen scheint. Monochlor-Chlorobenzol.

W. Jaworsky (1) hat nachstehende Toluolverbindungen beschrieben. *Toluolschwefels. Baryt*, $C_7H_7BaSO_3$, wird durch Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure und Neutralisiren der nach einigen Tagen mit Wasser verdünnten Lösung durch kohlens. Baryt erhalten. Die luftbeständigen Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. — *Toluolschwefels. Blei*, $C_7H_7PbSO_3$, bildet warzige oder beim freiwilligen Verdunsten nadelförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. — *Toluolschwefelsäurechlorid*, $C_7H_7SO_2Cl$, wird durch Zusammenreiben gleicher Gewichte von toluolschwefels. Natron und Fünffach-Chlorphosphor und wiederholtes Behandeln des Toluolschwefelsäure.

(1) N. Petersb. acad. Bull. VIII, 375; Zeitschr. Chem. 1865, 220; Chem. Centr. 1865, 1037.

Toluolschwefelsäure.

Products mit kaltem Wasser erhalten. Es schiefst aus der ätherischen Lösung in grofsen, schönen, luftbeständigen Krystallen an, schmilzt bei 68 bis 70°, löst sich nicht in Wasser und zerfällt erst beim längeren Kochen mit Kalilauge in Salzsäure und Toluolschwefelsäure. Aus der Lösung in Salpeterschwefelsäure wird es durch Wasser in Nadeln gefällt; rauchende Salpetersäure bewirkt auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr keine Zersetzung. Bei der Destillation zerfällt es unter Schwärzung in schweflige Säure und in einen ölartigen Körper, der vielleicht Monochlortoluol ist. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung des Toluolschwefelsäurechlorids bilden sich grofse, salmiakähnliche und bei 33° schmelzbare Krystalle, die wahrscheinlich toluolschwefels. Aethyl sind. Das durch Zusammenreiben des Chlorids mit kohlens. Ammoniak sich bildende Amid ist aus heifsem Wasser krystallisirbar und schmilzt bei 140°. — *Benzylsulfhydrat*, Θ_7H_7, H, S, bildet sich aus dem Chlorid in Berührung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und wird nach beendigter Zersetzung durch Destillation mit Wasser abgeschieden. Es krystallisirt sehr leicht, schmilzt bei 43°, siedet ohne Zersetzung bei 188°, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether (vgl. S. 544). — *Nitrotoluolschwefels. Baryt*, $\Theta_7H_6Ba(N\Theta_2)S\Theta_3 + 1^1/_2 H_2\Theta$, wird durch Auflösen von Nitrotoluol in dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure und Sättigen der nach einiger Zeit mit Wasser verdünnten und von dem dabei entstehenden Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mit kohlens. Baryt erhalten. Das Salz bildet blafsgelbe glänzende Krystalle, welche bei 120° wasserfrei werden. Der durch Wasser aus der schwefels. Lösung ausgefällte Körper ist reines Nitrotoluol, wie es auch aus dem gewöhnlichen flüssigen Nitrotoluol durch Abdestilliren des unterhalb 240° siedenden Antheils erhalten werden kann. Es schiefst aus Alkohol in weifsen glänzenden Krystallen an, welche bei 54° schmelzen und bei 238° ohne Zersetzung destilliren.

Leitet man, nach E. Lippmann (1), durch flüssiges (natriumarmes) Natriumamalgam, welches mit einer Schicht Chlorbenzoyl bedeckt ist, einen langsamen Strom von trockenem salzs. Gas, so bildet sich, indem nur wenig Wasserstoff frei wird, Benzylalkohol, $\mathrm{G_7H_8\Theta}$, der mit Salpetersäure in Benzoësäure und mit Chloracetyl in essigs. Benzyl, $\mathrm{G_2H_3(G_7H_7)\Theta_2}$, übergeht. Das Chlorbenzoyl verwandelt sich hierbei zuerst in Bittermandelöl und dieses durch weitere Wasserstoffaufnahme in den Benzylalkohol (vgl. S. 329). Benzylalkohol.

Campisi (2) theilt vorläufig mit, dafs er das *Quecksilberbenzyl*, $\mathrm{Hg(G_7H_7)_2}$, dargestellt habe. Es bildet weifse, in Aether, aber nur wenig in kaltem Alkohol lösliche Nadeln, deren Schmelzpunkt oberhalb 200° liegt. Quecksilberbenzyl.

C. Märcker (3) untersuchte einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. *Benzylsulfhydrat*, $\mathrm{G_7H_8S}$, erhält man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (oder Kaliumsulfocarbonat) mit Chlortoluol oder Bromtoluol und Rectificiren des nach 24 Stunden mittelst Wasser ausgefällten Oels. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die unangenehm lauchartig riecht und die Augen stark zu Thränen reizt. Es siedet bei 194 bis 195° und hat das spec. Gew. 1,058 bei 20°. Beim Zusammenbringen mit Quecksilberoxyd bildet sich unter Erhitzung die aus heifsem absolutem Weingeist in langen Nadeln krystallisirende Verbindung $\mathrm{G_7H_7HgS}$; Quecksilberchlorid giebt in weingeistiger Lösung einen der Formel $\mathrm{G_7H_7HgS + HgCl}$ entsprechenden Niederschlag; Benzylsulfhydratblei, $\mathrm{G_7H_7PbS}$, kry- Benzylsulfhydrat.

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 249; Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 252; Zeitschr. Chem. 1865, 700; Chem. Centr. 1865, 1103. — Vgl. auch Jahresber. f. 1864, 355. — (2) Compt. rend. LXI, 861; Zeitschr. Chem. 1866, 90; J. pr. Chem. XCVII, 448; Chem. Centr. 1866, 112. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 75; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 691; J. pr. Chem. XCVIII, 108; Chem. Centr. 1866, 161; Bull. soc. chim. [2] VI, 55. Vorläufige Anzeigen : Zeitschr. Chem. 1865, 225, 274.

Benzylsulfhydrat. stallisirt beim Vermischen heifser weingeistiger Lösungen von Benzylsulfhydrat und essigs. Blei; Silber- und Cadmiumsalze geben weifse, Nickel- und Kupfersalze grüne, Eisen-, Kobalt-, Platin- und Goldsalze braune Niederschläge. An der Luft verwandelt sich das Benzylsulfhydrat in das unten beschriebene Benzyldisulfür. — *Metabenzylsulfhydrat*, G_7H_8S, wird nach dem von Vogt (1) angegebenen Verfahren aus Sulfotoluolchlorür gewonnen. Das durch Destillation von trockenem toluolschwefels. Natron mit Fünffach-Chlorphosphor dargestellte *Sulfotoluolchlorür*, $G_7H_7S\Theta_2, Cl$, krystallisirt aus Aether in grofsen farblosen Prismen, die sich nicht in Wasser und nur schwer in Weingeist lösen, bei 63 bis 64° schmelzen und zum gröfsten Theil unzersetzt destilliren. Durch Wasser wird es erst bei 100° in Toluolschwefelsäure und Salzsäure zersetzt. Bei der Destillation mit überschüssigem Zink und verdünnter Schwefelsäure geht mit den Wasserdämpfen Metabenzylsulfhydrat über (vgl. auch S. 542), während das schwerer flüchtige Metabenzyldisulfür im Rückstand bleibt. Das Metabenzylsulfhydrat krystallisirt sehr leicht aus Aether in grofsen weifsen Blättern, die sich fettig anfühlen und eigenthümlich riechen. Es ist leicht in Aether, schwer in Alkohol, nicht in Wasser löslich, schmilzt bei 42°,5, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und destillirt auch für sich unzersetzt. Die weingeistige Lösung erwärmt sich mit Quecksilberoxyd unter Bildung der in atlasglänzenden Blättern krystallisirenden Verbindung G_7H_7HgS; die Verbindung mit Quecksilberchlorid, $G_7H_7HgS + HgCl$, krystallisirt in seideglänzenden Blättchen; Bleisalze fällen Metabenzylsulfhydratblei, G_7H_7PbS, in orangegelben Flocken; Silbersalze geben zeisiggrüne, Platinchlorid orangefarbene, Goldchlorid hellgrüne, Nickel- und Kupfersalze grüne, Kobaltchlorür violette Niederschläge. In erwärmter con-

(1) Jahresber. f. 1861, 629.

centrirter Schwefelsäure löst sich das Metabenzylsulfhydrat Benzylsulfhydrat. unter Entwickelung von schwefliger Säure mit intensiv blauer Farbe; Wasser fällt dann aus der blauen Lösung einen röthlichen harzartigen Körper, der in Schwefelsäure wieder mit blauer Farbe löslich ist. Benzylsulfhydrat zeigt diese Reaction nicht. — Durch starke Salpetersäure wird das Benzylsulfhydrat unter Bildung von Schwefelsäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und geringer Mengen anderer Producte oxydirt; Metabenzylsulfhydrat verwandelt sich dagegen beim Eintragen in Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,3 in beim Erkalten krystallinisch erstarrendes *Oxybenzyldisulfür*, $\mathrm{G_{14}H_{14}O_2S_2}$, während Nitrosulfotoluolschwefelsäure neben wenig Schwefelsäure gelöst bleibt. Das Oxybenzyldisulfür ist unlöslich in Wasser und in Kalilauge, aber löslich in Aether, Benzol oder Alkohol, und krystallisirt in grofsen durchsichtigen Prismen, die bei 74° schmelzen, bei derselben Temperatur wieder erstarren und beim raschen Erhitzen mit lebhaft sprühender Flamme verbrennen. Die weingeistige Lösung wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt. — *Nitrosulfotoluols. Baryt*, $\mathrm{G_7H_6Ba(NO_2)SO_3 + H_2O}$, löst sich nicht in Weingeist, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und krystallisirt in farblosen vierseitigen Tafeln; das Bleisalz, $\mathrm{G_7H_6Pb(NO_2)SO_3 + 2\,H_2O}$, ist leicht löslich in Wasser und bildet voluminöse Krystallblättchen. — *Benzyldisulfür*, $\mathrm{G_{14}H_{14}S_2}$, bildet sich, wie schon oben erwähnt, durch Oxydation des Benzylsulfhydrats an der Luft, rascher beim Verdunsten der Ammoniak enthaltenden Lösung, sowie auch durch Einwirkung von Zweifach-Schwefelkalium auf Chlortoluol in weingeistiger Lösung. Es krystallisirt in weifsen glänzenden Blättchen, die bei 66 bis 67° schmelzen und sich leicht in Aether und siedendem Weingeist, aber nicht in Wasser lösen. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung krystallinischer Körper und geht durch Wasserstoff im Entstehungszustand wieder in Benzylsulfhydrat über. Mit Metallsalzen giebt es keine Nieder-

Benzylsulfhydrat. schläge. — *Metabenzyldisulfür*, $C_{14}H_{14}S_2$, bleibt bei der Darstellung des Metabenzylsulfhydrats aus Sulfotoluolchlorür im Rückstand und bildet sich auch beim Verdunsten einer Lösung von Metabenzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak. Es krystallisirt in grofsen Nadeln oder Blättern, schmilzt bei 41°, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in heifsem Alkohol und namentlich in Aether. Durch Wasserstoff wird es in Metabenzylsulfhydrat übergeführt. — *Benzylsulfür*, $C_{14}H_{14}S = (C_7H_7)_2S$, bildet sich bei der Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium auf Chlortoluol und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser als ölartige, bald erstarrende Masse ab. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in langen Nadeln, beim raschen Erkalten in glänzenden Blättern, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 49°, verflüchtigt sich nicht unzersetzt und wird durch Metallsalze nicht gefällt. Beim Eintragen in abgekühlte Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,3 verwandelt es sich in ölartiges, beim Vermischen mit Wasser krystallinisch erstarrendes *Oxybenzylsulfür*, $C_{14}H_{14}SO$, welches aus heifsem Wasser wie aus Alkohol in atlasglänzenden Blättern anschiefst, bei 130° schmilzt und bei derselben Temperatur wieder erstarrt. Es löst sich auch leicht in Aether und schmilzt unter siedendem Wasser, bevor es sich löst. Beim Kochen mit Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,3 oder bei der Einwirkung von stärkerer Säure löst sich das Benzylsulfür fast vollständig unter Bildung von Schwefelsäure, Benzoësäure, etwas Nitrobenzoësäure und wenig einer gelb gefärbten Säure, deren Barytsalz in gelben Blättern krystallisirt. — Benzylsulfür und Benzyldisulfür liefern bei der trockenen Destillation dieselben Zersetzungsproducte. Bei 200° geht unter lebhafter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Toluol, C_7H_8 (Siedep. 112°) und Benzylsulfhydrat über; zwischen 240 und 250° destillirt ein krystallinisch erstarrender Kohlenwasserstoff, das Toluylen, und

bei noch höherer Temperatur sammeln sich, zuletzt unter Anwendung eines Luftstroms, im Retortenhals zwei weitere krystallinische Körper $G_{14}H_{10}S$ und $G_{26}H_{18}S$. Das *Toluylen*, G_7H_6, krystallisirt aus Weingeist in fast zollgrofsen rhombischen Tafeln; es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in Aether oder Benzol; sein Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 120°. Von den schwerer flüchtigen Destillationsproducten bezeichnet Märcker das eine mit der Formel $G_{14}H_{10}S = (G_7H_5)_2S$ als *Tolallylsulfür*. Es bildet nach wiederholter partieller Krystallisation aus Weingeist ein weifses krystallinisches Pulver, welches sich nur sehr schwer in Weingeist, leichter in Benzol oder Aether löst und bei 143 bis 145° schmilzt. Der zweite Körper, $G_{26}H_{18}S$, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich selbst in siedendem absolutem Alkohol, leichter löslich in Aether oder Benzol und krystallisirt in langen weifsen Nadeln; er schmilzt bei 180°, sublimirt in Nadeln oder Blättchen und ist vielleicht identisch mit Laurent's Thionessal (1). Benzylsulfhydrat.

A. Stelling und Rud. Fittig (2) haben einige Derivate des nach dem Verfahren von Cannizzaro und Rossi (3) aus Chlorbenzyl (Chlortoluol) dargestellten *Dibenzyls*, $G_{14}H_{14}$, untersucht. Monobromtoluol läfst sich zur Gewinnung des Dibenzyls nicht anwenden, sofern dasselbe bei der Zersetzung mit Natrium der Hauptmasse nach in eine flüssige Verbindung von hohem Siedepunkt übergeht. Das Dibenzyl krystallisirt aus Alkohol stets in zolllangen Spiefsen, das Diphenyl dagegen in dem Naphtalin ähnlichen Blättern. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Dibenzyl schon in der Kälte unter heftiger Einwirkung in zwei isomere Nitroverbindungen, welche durch Dibenzyl.

(1) Gerhardt's Traité de chim. org. III, 187. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 150; Chem. Centr. 1865, 491. — (3) Jahresber. f. 1861, 548.

Dibenzyl. Krystallisiren aus Alkohol von einander getrennt werden können. Aus der heifs gesättigten Lösung scheiden sich zuerst lange feine Nadeln von *Dinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, ab, welche sich nicht in Wasser, nur schwierig in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform oder Benzol lösen und bei 166 bis 167° schmelzen. Beim Verdunsten der Mutterlauge scheidet sich das in Alkohol löslichere *Isodinitrodibenzyl*, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, theils in Warzen, theils als dickes Oel ab. Es krystallisirt aus Alkohol in äufserst feinen, bei 74 bis 75° schmelzenden Nadeln, welche getrocknet eine voluminöse wollige Masse bilden. Durch Behandlung mit Zinn und concentrirter Salzsäure verwandelt sich das Dinitrodibenzyl in *Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2 = C_{14}H_{12}(NH_2)_2$, welches aus der vom Zinn befreiten Lösung durch Ammoniak als amorpher Niederschlag gefällt wird. Es gleicht dem homologen Benzidin und krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Schuppen, welche sich kaum in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol lösen, bei 132° schmelzen und in höherer Temperatur fast unzersetzt sublimiren. — *Salzs. Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2$, 2 HCl, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schiefst aus concentrirter Salzsäure in kleinen farblosen Krystallen an; das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, bildet leicht zersetzbare, concentrisch vereinigte Nadeln. — *Schwefels. Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2$, SH_2O_4, ist ein weifses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver. — *Neutrales oxals. Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2$, $C_2H_2O_4$, bildet sich als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen des salzs. Salzes mit oxals. Ammoniak; das saure oxals. Salz, $C_{14}H_{16}N_2$, $2\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2O$, setzt sich in harten, durchsichtigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen prismatischen Krystallen ab. Das phosphors. Salz ist ein weifser Niederschlag; das chroms. Salz bildet leicht zersetzbare goldgelbe Nadeln. — Das Isodinitrodibenzyl wird durch Zinn und Salzsäure ebenfalls leicht zu einer Base reducirt, die aber rasch in

eine theerartige Masse übergeht, so dafs reine Salze damit nicht darstellbar sind. — Beim Vermischen von Brom mit in Wasser vertheiltem Dibenzyl bildet sich stets ein Gemenge mehrerer Substitutionsproducte. Löst man die durch Natronlauge entfärbte teigartige Masse in heifsem Alkohol, so krystallisirt zuerst Dibromdibenzyl heraus, während Monobromdibenzyl gelöst bleibt. Das durch Destillation gereinigte *Monobromdibenzyl*, $\Theta_{14}H_{13}Br$, ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von dem spec. Gew. 1,318 bei 9°; es erstarrt unter 0° krystallinisch, siedet oberhalb 320° und wird, wie auch die folgende Verbindung, beim Erhitzen mit alkoholischen Lösungen von Ammoniak, Jodkalium oder Cyankalium auf 140° nicht zersetzt. — *Dibromdibenzyl*, $\Theta_{14}H_{12}Br_2$, ist in kaltem Alkohol und Benzol fast unlöslich, in heifsem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 114 bis 115° und krystallisirt in farblosen Prismen oder Nadeln. — *Tribromdibenzyl*, $\Theta_{14}H_{11}Br_3$ (oder wahrscheinlicher $C_{14}H_{13}Br, Br_2$), bildet sich neben der Dibromverbindung bei Anwendung von so viel Brom, dafs die anfänglich teigartige Masse wieder fest und bröckelig wird. Es ist noch schwieriger in Alkohol löslich und bildet im reinen Zustande perlmutterglänzende Blättchen, die sich bei 170°, ohne zu schmelzen, zersetzen. — *Sechsfach-gebromtes Dibenzyl*, $\Theta_{14}H_8Br_6$, erhält man beim Zusammenbringen von Dibromdibenzyl mit überschüssigem Brom und Umkrystallisiren des Products aus Benzol in harten, farblosen, wohlausgebildeten Prismen, die in Alkohol fast unlöslich sind. — *Dinitrodibromdibenzyl*, $\Theta_{14}H_{10}(N\Theta_2)_2Br_2$, wird durch Auflösen von Dibromdibenzyl in erwärmter rauchender Salpetersäure, Behandeln der beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit heifsem Alkohol und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Pulvers aus Benzol erhalten. Es schiefst in gut ausgebildeten schwertförmigen Krystallen an, schmilzt bei 204 bis 205° und löst sich kaum in Alkohol, leichter in heifsem Benzol.

Dibenzyl.

Benzylidenbromür.

Erwärmt man, nach C. Michaelson und E. Lippmann (1), blausäurefreies Bittermandelöl mit einem nach und nach zugefügten Ueberschufs von Fünffach-Bromphosphor, so bildet sich *Benzylidenbromür*, $C_7H_6Br_2$, welches durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge, dann mit zweifach-schwefligs. Natron, schliefslich durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wird. Es bildet ein farbloses, am Licht röthlich werdendes, leicht in Alkohol und in Aether, aber nicht in Wasser lösliches Liquidum, welches unter einem Druck von 20 Millim. zwischen 130 und 140° übergeht, bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck aber gröfstentheils zersetzt wird. Natrium wirkt bei etwa 180° heftig auf das Benzylidenbromür ein, indem unter Entwickelung von Bromwasserstoff die Masse sich verdickt und schwarz wird. Der in Aether lösliche Theil des Products liefert bei der Destillation bei 109° siedendes Toluol und aus dem schwarzen harzartigen Rückstand läfst sich dann in einem Strom von Wasserdampf ein gelber, ölartiger, bald zu einer krystallinischen Masse erstarrender Körper abdestilliren, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{14}$ entspricht. Derselbe löst sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Aether und krystallisirt daraus in langen farblosen, bei etwa 52° schmelzenden Prismen. Gegen die Identität dieses als *Isobenzyl* bezeichneten Kohlenwasserstoffs mit dem (ebenfalls bei 52° schmelzenden) Dibenzyl spricht das Verhalten gegen Brom. Das Isobenzyl verbindet sich nämlich in ätherischer Lösung mit Brom zu einem in farblosen seideglänzenden Nadeln krystallisirenden, nicht schmelzbaren Bromür, $C_{14}H_{14}Br_2$, während das Dibenzyl, nach Stelling und Fittig, die Substitutionsproducte $C_{14}H_{12}Br_2$ und $C_{14}H_{13}Br$ liefert (vgl. S. 549). — Fittig (2) überzeugte sich indessen, dafs auch

(1) Compt. rend. LX, 721; Bull. soc. chim. [2] IV, 251; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 113; Zeitschr. Chem. 1865, 378; J. pr. Chem. XCVIII, 103 (auch 318); Chem. Centr. 1865, 591. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 271.

das aus Chlorbenzyl erhaltene Dibenzyl in ätherischer Lösung mit Brom zusammengebracht, neben Monobromdibenzyl, $C_{14}H_{13}Br$, die von Michaelson und Lippmann beschriebene Bromverbindung $C_{14}H_{14}Br_2$ liefert. Dieselbe löst sich in siedender alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Monobromdibenzyl. Das Isobenzyl wäre somit von dem Dibenzyl nicht verschieden.

Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon.

E. Linnemann (1) hat die frühere Mittheilung (2) über Benzophenon und Benzhydrol ergänzt. Zur Darstellung des Benzophenons (3) wird wasserfreier benzoës. Kalk mit $^1/_{10}$ Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen und der zwischen 290 und 320° übergehende Antheil des Destillats durch mehrstündiges Einleiten eines Luftstroms bei 290° von flüchtigeren oder in Harz übergehenden Bestandtheilen befreit. Bei nochmaliger Destillation erstarrt das Product und liefert nun durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist das reine Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$, welches beim allmäligen Erkalten geschmolzener Massen oder der weingeistigen Lösung in glasglänzenden spröden Krystallen erhalten wird, die zuweilen eine Dicke von 3 bis 4 Millimetern und eine mehr als vierfach so grofse Länge erreichen. Nach A. Handel's Bestimmung sind dieselben rhombische Prismen ($\infty P : \infty P = 80^{0}42'$ und $99^{0}18'$), an den Enden durch die meist unregelmäfsig entwickelten Flächen $\bar{P}\infty . \breve{P}\infty . 2\breve{P}\infty$ (4) . P und 0P begrenzt, von welchen das Makrodoma und das erste Brachydoma gewöhnlich vorherrschen. Verhältnifs von a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,8496 : 1 : 0,6535. Das Benzophenon schmilzt bei 48 bis 48°,5 und siedet bei 295°; die Dampfdichte ist 6,28 (gef.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 1; Zeitschr. Chem. 1865, 56; J. pr. Chem. XCVI, 424; Chem. Centr. 1865, 465; Bull. soc. chim. [2] IV, 268; Phil. Mag. [4] XXIX, 531. — (2) Jahresber. f. 1863, 537. — (3) Jahresber. f. 1849, 325. — (4) Nach der Zeichnung und dem beigesetzten Miller'schen Symbol; in der Abhandlung ist $^1/_2\breve{P}\infty$ angegeben.

Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon. 6,22). Beim Erhitzen mit 4 Th. Brom auf 150° bildet sich neben einem ölartigen Körper ein aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct, $C_{26}H_{15}Br_5O_2$, von dem Schmelzpunkt 125°. Dasselbe ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und verwandelt sich mit Natriumamalgam in ein bromfreies Oel. — Das aus Benzophenon mittelst Natriumamalgam nach dem schon früher angegebenen Verfahren dargestellte *Benzhydrol*, $C_{13}H_{12}O$, bildet eine aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehende Masse; es löst sich bei 20° in 2000 Th. Wasser, weit reichlicher in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und auch in alkalischen Flüssigkeiten; aus der Lösung in starker Kalilauge wird es durch Wasser oder Säuren krystallinisch abgeschieden. Es schmilzt bei 67,5 bis 68°, erstarrt erst in weit niedrigerer Temperatur, bei raschem Abkühlen auf 0° zu einer glasartigen, erst allmälig krystallinisch werdenden Masse. Es siedet bei 297 bis 298°, indem es theilweise in Wasser und Benzhydroläther zerfällt. Durch Chromsäure wird es wieder in Benzophenon übergeführt, ein Verhalten, wodurch es sich dem auch in der Entstehung verwandten Isopropylalkohol anreiht. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in *Dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_8(NO_2)_2O$, welches aus Weingeist in feinen gelblichen, bei 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Erhitzen des Benzhydrols mit $^1/_{10}$ Brom auf 200° bildet sich *Dibrombenzhydrol*, $C_{13}H_{10}Br_2O$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist eine leichte, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Masse bildet, bei 163° schmilzt, durch Silberoxyd oder Kali in alkoholischer Lösung nicht verändert wird, mit Natriumamalgam aber vollständig in Benzhydrol übergeht. — Das Benzhydrol theilt mit den normalen Alkoholen die Eigenschaft, daſs es sehr leicht Aetherarten bildet; nur die Haloïdverbindungen des Radicals lieſsen sich nicht darstellen, sofern Dreifach-Chlorphosphor oder Jodphosphor durch Wasserentziehung die Bildung des Benzhydroläthers bedingen. Zur Dar-

stellung des *Benzhydroläthers*, $C_{26}H_{22}O = (C_{13}H_{11})_2O$, erhält man Benzhydrol einige Stunden in schwachem Sieden, vermischt dann mit Alkohol und krystallisirt den als krystallinisches Pulver ausgeschiedenen Aether aus heifsem Weingeist um. Er bildet mikroscopische, federbartartig vereinigte Krystalle; aus Benzol lassen sich durch langsame Verdunstung etwas gröfsere Krystalle erhalten, welche nach Handel's Messung dem monoklinometrischen System angehören und die Combination der Flächen $\pm$ P . — P $^1/_2$. ∞P∞ . (∞P∞) zeigen, mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,6820 : 1 : 0,5253 und dem spitzen Axenwinkel = 86°25′. Sie sind mannigfaltig und unregelmäfsig ausgebildet, am häufigsten treten (durch Verlängerung eines Flächenpaares von P und eines anderen von — P $^1/_2$ gebildete) vierseitige Säulen auf. Der Benzhydroläther schmilzt bei 111° und destillirt bei 315° als eine zähe Flüssigkeit, welche sich in kaltem Weingeist löst, nach wenigen Augenblicken sich aber als krystallinisches Pulver wieder ausscheidet. Bisweilen erstarrt das Destillat nach einiger Zeit, löst sich dann nicht in kaltem, wohl aber in siedendem Weingeist und setzt sich aus letzterem flüssig wieder ab. — *Aethylbenzhydroläther*, $C_{15}H_{16}O = (C_{13}H_{11})(C_2H_5)O$, entsteht beim mehrtägigen Stehen einer mit $^1/_{10}$ Vol. Schwefelsäure vermischten Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein Oel ab, welches nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge durch fractionirte Destillation gereinigt wird. Der Aethylbenzhydroläther ist eine geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, dem Siedep. 183° und dem spec. Gew. 1,029 bei 20°. Er wird bei — 10° nicht fest, löst sich in Aether und Benzol in allen Verhältnissen und in 20 Vol. 80procentigem Weingeist. Durch Destillation mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird er nicht zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich unter Entwickelung eines brennbaren Gases eine nicht näher unter-

Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon.

Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon.

suchte, in Wasser schwer lösliche Säure. Unmittelbar nach der Darstellung ist der Aethylbenzhydroläther eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit; am Licht färbt er sich aber bald und erscheint dann im reflectirten Licht grün, im durchfallenden schwach gelb; im Dunkeln, beim Schütteln oder Erwärmen, nicht aber beim Abkühlen, verschwindet diese Färbung, um im Sonnenlicht wiederzukehren, bis nach einigen Monaten bleibende Unempfindlichkeit gegen das Licht eingetreten ist. — *Essigs. Benzhydrol*, $\mathrm{C_{15}H_{14}O_2} = (\mathrm{C_{13}H_{11}})(\mathrm{C_2H_3O})\mathrm{O}$, wird durch mehrstündiges Kochen des Benzhydrols mit Eisessig und Destillation des mit Wasser ausgefällten Products erhalten. Es ist ein geruchloses dickflüssiges Liquidum von dem spec. Gew. 1,49 bei 22° und dem Siedep. 301 bis 302°. Es wird bei — 15° nicht fest, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, zerfällt mit alkoholischer Kalilauge in Benzhydrol und Essigsäure und verhält sich am Licht genau wie der Aethylbenzhydroläther. — *Benzoës. Benzhydrol*, $\mathrm{C_{20}H_{16}O} = (\mathrm{C_{13}H_{11}})(\mathrm{C_7H_5O})\mathrm{O}$, bildet sich beim vorsichtigen Zusammenschmelzen von 3 Th. Benzhydrol mit 2 Th. Benzoësäure und Umkrystallisiren des mit etwas Kalilauge und dann mit Weingeist gewaschenen Products aus einer Mischung von Aether und Weingeist. Es krystallisirt, nach der Bestimmung von Handel, in vierseitigen Prismen des rhombischen Systems (∞P . $\bar{P}\infty$) mit dem Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,4770 : 1 : 0,6682. Es ist die Neigung von $\infty P : \infty P = 51^{\circ}0'$ und $129^{\circ}0'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = $112^{\circ}30'$; wegen unvollkommener Spiegelung der Flächen sind die Messungen jedoch nicht als völlig genaue zu betrachten. Es schmilzt bei etwa 88°, löst sich nur wenig in kaltem Weingeist, reichlicher in Aether und Benzol, zersetzt sich mit alkoholischer Kalilösung in Benzoësäure und Benzhydrol, bei der Destillation für sich in Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid und in den bei der folgenden Verbindung erwähnten Kohlenwasser-

stoff. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzhydrol bildet sich kein benzoës. Benzhydrol, sondern Benzhydroläther. — *Bernsteins. Benzhydrol*, $G_{30}H_{26}O_4 = (G_{13}H_{11})_2(G_4H_4O_2)O_2$, wird, ähnlich wie die vorhergehende Verbindung, durch vorsichtiges Schmelzen von 30 Th. Benzhydrol und 9 Th. Bernsteinsäure, bis sich kein Wasser mehr entwickelt, erhalten. Es bildet nach dem Auskochen mit Kalilauge und Waschen mit Wasser aus heifsem Weingeist umkrystallisirt eine leichte, aus glänzenden Schuppen bestehende Masse, welche bei 141 bis 142° schmilzt, beim Abkühlen amorph erstarrt und dann in gelinder Wärme wieder krystallinisch wird. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, Aether und Benzol und zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzhydrol und Bernsteinsäure. Bei der Destillation spaltet es sich in Bernsteinsäure, in einen festen Kohlenwasserstoff und in ölartige Nebenproducte. Der Kohlenwasserstoff hat die Formel $G_{13}H_{10}$; er krystallisirt aus Benzol in rhombischen Tafeln, löst sich kaum in kaltem Weingeist, auch nur wenig in Aether, schmilzt bei 209 bis 210° und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. — Bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon bildet sich ein neuer Körper, das *Benzpinakon*, $G_{26}H_{22}O_2$, das zu dem Benzophenon in derselben Beziehung steht, wie das Pinakon zum Aceton. Das Benzpinakon setzt sich auf dem Zink als weifse Schichte ab, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Es krystallisirt in mikroscopischen, wohl ausgebildeten Prismen, löst sich nur wenig in Weingeist, leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform und schmilzt bei 170 bis 180°, indem es dabei in eine als *Isobenzpinakon* bezeichnete, flüssig bleibende isomere Modification übergeht. Beim Kochen mit verdünnter Chromsäure verwandelt sich das Benzpinakon in Benzophenon, beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzhydrol; mit Chlorbenzoyl gekocht bildet sich ein krystallinisches, bei

Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon.

182° schmelzbares Pulver von der Formel $\mathrm{C_{26}H_{20}O}$. Das Isobenzpinakon ist ein farbloser, stark lichtbrechender Syrup von dem Siedepunkt 297°,5 und dem spec. Gew. 1,10 bei 19°. Es fluorescirt mit blauer Farbe, löst sich leicht in Weingeist, Aether und Benzol, giebt mit Chlorbenzoyl kein festes, sondern ein flüssiges Product und erstarrt beim längeren Stehen zu festem Isobenzpinakon, welches bei 31° schmilzt und schon durch den Druck mit einem harten Körper wieder flüssig wird. Alle diese Modificationen des Benzpinakons geben beim Behandeln mit Natriumamalgam Benzhydrol.

Xylylverbindungen. Methyl- und Aethyl-Xylol.

T. Ernst hat, nach einer Mittheilung von R. Fittig (1), das Methyl- und Aethyl-Xylol aus Monobromxylol (Siedep. 203 bis 204°) in ähnlicher Weise dargestellt, wie Tollens und Glinzer (S. 537) die entsprechenden Toluolverbindungen. Das *Methyl-Xylol*, $\mathrm{C_9H_{12} = C_8H_9, CH_3}$ oder $\mathrm{C_6H_3(CH_3)_3}$, siedet bei 165 bis 166° und verbindet sich mit wenig Brom, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, zu einem festen, aus Alkohol in Blättchen krystallisirbaren, bei 73° schmelzenden Bromür, welches identisch mit Bromcumol (S. 559) ist. Bei weiterem Zusatz von Brom entsteht auch eine flüssige Bromverbindung. Das Barytsalz der Sulfosäure des Methyl-Xylols verhält sich ebenfalls genau wie der cumolschwefels. Baryt. — *Aethyl-Xylol*, $\mathrm{C_{10}H_{14} = C_8H_9, C_2H_5}$ oder $\mathrm{C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)}$, hat das spec. Gewicht 0,8783 bei 30° und siedet bei 183 bis 184°. Es geht durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure in eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, bei 119° schmelzende Trinitroverbindung über; durch Oxydation mit Chromsäure liefert es, neben Essigsäure, eine der Terephtalsäure ähnliche, aber in Alkohol leichter lösliche Säure.

Di- und Trichlorxylol.

Dichlorxylol, $\mathrm{C_8H_8Cl_2}$, bildet sich, nach W. Holle-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 572; Chem. Centr. 1866, 479; ausführlich : Ann. Ch. Pharm. CXXXIX, 184.

mann (1), beim Einleiten von (4 At.) Chlor in mit etwas Jod versetztes Xylol und Reinigen des Products durch fractionirte Destillation. Es krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in blendendweifsen, sehr leicht schmelzbaren Blättern, siedet bei 222° und wirkt, selbst bei 120°, weder auf essigs. Silber, noch auf essigs. Kali oder Cyankalium ein. Beim Erwärmen mit Natrium auf 120° entsteht ein fester, nicht flüchtiger, leicht in Benzol aber schwer in Alkohol löslicher Kohlenwasserstoff. — *Trichlorxylol*, $C_8H_7Cl_3$, entsteht sehr leicht, wenn in das mit Jod versetzte Xylol so lange Chlor eingeleitet wird, bis die Masse fest ist. Es siedet, nach dem Reinigen durch fractionirte Destillation, bei 254 bis 256°, löst sich in der Wärme leicht in Alkohol oder Benzol und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Durch Natrium wird es unter Feuererscheinung zersetzt. Di- und Trichlorxylol.

Nitroxylol. Durch fractionirte Destillation von beigemengtem Dinitroxylol getrenntes Nitroxylol geht, nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Werigo (2), durch Einwirkung von Natriumamalgam in *Azoxylid*, $C_{16}H_{18}N_2$, über, welches in ziegelrothen, leicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 120° und verdampft in höherer Temperatur ohne Rückstand mit der Farbe des Bromdampfs. Wird das Nitroxylol mit einem Ueberschufs von Natriumamalgam behandelt, so bildet sich ein (wahrscheinlich wasserstoffreicherer) farbloser, leicht in Nadeln sublimirbarer Körper.

Xylylsulfhydrat. H. Yssel de Schepper (3) hat, nach dem von Vogt (4) für das Phenylsulfhydrat angegebenen Verfahren, das *Xylylsulfhydrat*, $C_8H_{10}S$, dargestellt. Man zerreibt trockenes xylolschwefels. Natron mit dem gleichen Gewicht Fünffach-Chlorphosphor, giefst das flüssige Gemenge in Wasser und reducirt das ausgeschiedene, mit Wasser ge-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 554; Chem. Centr. 1866, 319. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 312; Chem. Centr. 1866, 287. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 360; Chem. Centr. 1866, 159. — (4) Jahresber. f. 1861, 629.

Xylylsulfhydrat. waschene Chlorid der Xylolschwefelsäure mit Zink und Schwefelsäure. Bei der Destillation der längere Zeit im Wasserbad erhitzten Flüssigkeit geht das Xylylsulfhydrat mit den Wasserdämpfen über. Es ist nach der Rectification ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von widerlichem, lange haftendem Geruch; es hat das spec. Gewicht 1,036 bei 13°, siedet unzersetzt bei 213° und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Mit Quecksilberoxyd bildet es die aus absolutem Alkohol in seideglänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung C_8H_9HgS; Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung auf. Die aus der alkoholischen Lösung durch essigs. Blei fällbare Bleiverbindung, C_8H_9PbS, ist ein gelbes Pulver; die entsprechenden Kupfer- und Silberverbindungen sind blassgelbe, wenig beständige Niederschläge. Bei der Destillation mit Fünffach-Chlorphosphor, so wie bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak entsteht aus dem Xylylsulfhydrat ein gelbes Oel; Jodäthyl bildet bei 120° unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine braune Masse.

Cumol. F. Beilstein und A. Kögler (1) haben die Eigenschaften des aus Steinkohlentheeröl abgeschiedenen Cumols näher ermittelt. Der über 140° siedende Antheil des Steinkohlentheeröls liefert nach der Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge durch fractionirte Destillation über Natrium zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine, mit dem Siedepunkt 166°, aus *Cumol*, C_9H_{12}, besteht; der andere, mit dem Siedepunkt 171°, ist ein *Terpen* von der Formel $C_{10}H_{16}$ und wahrscheinlich der von H. Müller (2) als „dem Kautschin ähnlich" bezeichnete Kohlenwasserstoff. — Ein Gemenge von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure (wie es zur Darstellung der Cumolschwefelsäure

(1) Vorläufige Anzeigen: Zeitschr. Chem. 1865, 277; Chem. Centr. 1866, 189; ausführlich: Ann. Ch. Pharm. CXXXVII, 317. — (2) Jahresber. f. 1864, 424.

zweckmäfsig angewendet wird) löst das nur durch Destillation gereinigte Cumol nicht vollständig auf; die von dem ungelösten Theil getrennte, mit Wasser verdünnte Cumolschwefelsäure liefert durch Neutralisiren mit kohlens. Baryt den in kaltem Wasser nur wenig löslichen *cumolschwefels. Baryt*, $2\,C_9H_{11}BaSO_3 + H_2O$, als weifses, feinkörniges Salz, welches den Wassergehalt erst über 170° abgiebt. Das Blei-, Kupfer- und auch das Kalksalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Rauchende Schwefelsäure wirkt auf Cumol, unter Bildung von weniger Cumolschwefelsäure, sehr heftig ein und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein fester, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslicher Körper ab, wahrscheinlich Sulfocumid, $(C_9H_{11})_2SO_2$. — Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Cumolschwefelsäure zerfällt beim Erhitzen der concentrirten Lösung im Oelbade in Schwefelsäure und in übergehendes reines, constant bei 166° siedendes Cumol. Das beim Zusammenreiben von cumolschwefels. Natron mit Fünffach-Chlorphosphor und Vermischen mit Wasser sich ausscheidende ölartige Chlorid liefert durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure einen festen, geruchlosen, aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper. Derselbe schmilzt bei 86 bis 87°, siedet bei etwa 235° und hat nach einer Analyse die Zusammensetzung des *Cumylsulfhydrats*, $C_9H_{12}S$. — Brom bildet mit dem Cumol unter lebhafter Einwirkung das zwischen 230 und 240° siedende *Bromcumol*, $C_9H_{11}Br$. Dasselbe schmilzt bei 72 bis 73° und krystallisirt aus Weingeist in weifsen glänzenden Schuppen. Bei der Oxydation des Cumols mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure bilden sich zwei feste, nicht flüchtige Säuren und eine flüssige, mit den Wasserdämpfen übergehende. Die letztere, als *Xylylsäure* bezeichnete, hat nach der Analyse des Kalk- und Silbersalzes die Formel $C_9H_{10}O_2$; sie bildet sich in gröfserer Menge bei der Oxydation des Cumols mit verdünnter Salpetersäure. Die festen Säuren (vielleicht $C_9H_8O_4$ und Cumol.

$C_9H_6O_6$) sind, wie auch die flüssige, noch näher zu untersuchen. — Das Cumol ist, wie es scheint, das letzte im Steinkohlentheeröl vorkommende Glied der Benzolreihe; Cymol, $C_{10}H_{14}$, läfst sich nicht darin auffinden. Von 180° steigt der Siedepunkt des Theeröls rasch über 200°, indem nun lediglich Naphtalin übergeht (vgl. auch S. 515).

Mesitylen. Reines Mesitylen liefert nach R. Fittig (1) bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure eine reichliche Menge von Essigsäure. Bei vollkommener Oxydation bildet sich auch eine geringe Menge einer in kaltem Wasser schwerlöslichen, sublimirbaren und in Prismen krystallisirenden Säure, deren Barytsalz aus heifsem Wasser in langen Nadeln anschiefst.

Cymol. R. Fittig (2) theilt vorläufig mit, dafs der von Delalande und Gerhardt durch Behandlung von Campher mit wasserfreier Phosphorsäure erhaltene Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, nicht identisch, sondern nur isomer mit dem aus Römisch-Kümmelöl abgeschiedenen Cymol ist (3). Wir verschieben den Bericht darüber bis zum Erscheinen der ausführlichen Abhandlung. — Ueber Cymol aus Kümmelöl vgl. auch S. 515.

Aethylthymol. Erwärmt man, nach E. Jungfleisch (4), reines krystallisirtes Thymol mit nur so viel Natrium, dafs die Masse flüssig bleibt, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung Natriumthymolat, $C_{10}H_{13}NaO$. Erhitzt man dieses nun mit einer dem verbrauchten Natrium äquivalenten Menge von Jodäthyl in einem verschlossenen Rohr 24 Stunden lang auf 100°, so bildet sich *Aethylthymol*, $C_{10}H_{13}(C_2H_5)O$, welches durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilösung, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation rein erhalten wird. Es ist eine farblose be-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 241; Chem. Centr. 1866, 255. — (2) Zeitschr. Chem. 1865, 289; Chem. Centr. 1866, 150. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 531. — (4) Bull. soc. chim. [2] IV, 17; Zeitschr. Chem. 1865, 532; J. pr. Chem. XCVI, 364; Chem. Centr. 1865, 1120.

wegliche Flüssigkeit von aromatischem, an Mohrrüben erinnernden Geruch und äufserst brennendem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und in Alkohol. Es siedet ohne Zersetzung bei 222°, oxydirt sich aber an der Luft erhitzt langsam, indem es einen campherartigen Geruch annimmt. Kali wirkt selbst in der Wärme nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure bildet damit eine lösliche Verbindung, die wahrscheinlich der mit Anisol unter denselben Bedingungen entstehenden analog ist.

Distyrol. Zimmtsäure zerfällt, nach einer vorläufigen Notiz von E. Erlenmeyer (1), beim Erhitzen mit wässeriger Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,35), oder Salzsäure (spec. Gew. 1,12), oder mit 2 Th. Wasser verdünnter Schwefelsäure auf 150 bis 240° in Kohlensäure und in einen ölartigen Kohlenwasserstoff, der als *Distyrol*, $G_{16}H_{16}$, zu betrachten ist, sofern er mit Brom das krystallinische Bromür $G_{16}H_{16}Br_2$ bildet. Beim längeren Erhitzen auf 200° geht das Distyrol nicht in Metastyrol über, aber gewöhnliches Styrol verwandelt sich mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. auf 170° erhitzt zum grofsen Theil in Distyrol, ohne dafs gleichzeitig Metastyrol gebildet wird. Beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Wasser auf 230° erfolgt keine Zersetzung; im trockenen Zustand entwickelt sie, bei 240° langsam, bei 270° rascher, Kohlensäure.

Naphtalin. Naphtalin zerfällt, nach V. Kletzinsky (2), beim Leiten des Dampfes durch eine glühende Röhre in Sumpfgas und in Kohle, welche sich als feiner, zu Tusche, Druckerschwärze u. s. w. verwendbarer Rufs abscheidet. In schmelzendem Naphtalin quillt und löst sich Kautschuck mit grofser Leichtigkeit.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 122; Zeitschr. Chem. 1865, 527; J. pr. Chem. XCVI, 448; Chem. Centr. 1865, 948; Bull. soc. chim. [2] V, 365. — (2) In der S. 18 angeführten Schrift, 24; auch Zeitschr. Chem. 1866, 127.

Brom-naphtalin.

C. Glaser (1) hat die folgenden, zum Theil schon von Laurent beschriebenen Bromverbindungen des Naphtalins näher untersucht. *Monobromnaphtalin*, $G_{10}H_7Br$, erhält man durch Vermischen einer Lösung von Naphtalin in Schwefelkohlenstoff mit 2 Aeq. Brom und Destilliren des nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Rückstandes. Es ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Oel von dem Siedepunkt 285° und dem spec. Gew. 1,555. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nimmt Naphtalin und Jod auf, ohne sich mit letzterem zu verbinden, wird nicht durch weingeistige Kalilösung zersetzt, geht aber mit Natriumamalgam wieder in Naphtalin über. — *Dibromnaphtalin*, $G_{10}H_6Br_2$, bildet sich beim Vermischen von Naphtalin mit der erforderlichen Menge von Brom und wird nach dem Waschen mit wenig Weingeist durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Es existirt in zwei Modificationen, von welchen die eine beim langsamen Erkalten der Lösung in langen seideglänzenden Nadeln von dem Schmelzpunkt 81° krystallisirt; die andere, leichter lösliche scheidet sich aus der Mutterlauge in warzenförmigen Krystallen ab, welche bei 76° schmelzen. — *Tribromnaphtalin*, $G_{10}H_5Br_3$, setzt sich nach und nach aus den ölartigen, bei der Darstellung des Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalins entstehenden Nebenproducten ab und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weifse, bei 75° schmelzbare Nadeln, die sich leicht in Aether und Weingeist lösen und durch weingeistiges Kali nicht verändert werden. — *Tetrabromnaphtalin*, $G_{10}H_4Br_4$, entsteht durch Digestion von Dibromnaphtalin mit dem gleichen Gewicht Brom bei 60 bis 70° und Waschen des fest gewordenen Products mit Aether. Es krystallisirt aus Benzol in feinen weifsen, sternförmig

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 40; Zeitschr. Chem. 1865, 499; J. pr. Chem. XCVI, 439; Chem. Centr. 1865, 893; Bull. soc. chim. [2] V, 365.

gruppirten Nadeln, löst sich kaum in Weingeist, nur wenig in Aether, destillirt ohne Zersetzung und verändert sich nicht mit alkoholischer Kalilösung. — *Pentabromnaphtalin*, $Є_{10}H_3Br_5$, bildet sich beim Erhitzen von 2 Th. Tetrabromnaphtalin mit 1 Th. Brom auf 150°. Es krystallisirt nach dem Waschen mit Aether aus Benzol in weifsen krystallinischen Körnern, löst sich nicht in Alkohol, kaum in Aether, ist unzersetzt flüchtig, verbindet sich nicht mit mehr Brom und erleidet durch alkoholische Kalilösung keine Veränderung. Bei längerer Behandlung mit concentrirter Salpetersäure geht es, wie es scheint, in Bromnaphtalinsäure und in einige andere, nicht näher untersuchte Körper über. — *Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalin*, $Є_{10}H_6Br_6$ = $Є_{10}H_4Br_4$, 2 HBr, bildet sich stets, wenn Naphtalin mit einem Ueberschufs an Brom bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung ist. Läfst man, nach Laurent's Vorschrift, Brom in verschiedenen Verhältnissen auf Bromnaphtalin einwirken, so bilden sich stets ölartige Nebenproducte, sowie Tri- und Tetrabromnaphtalin, letzteres namentlich in gröfserer Menge in der Wärme und im Sonnenlicht. Die ölartigen Körper sind wahrscheinlich einfach-bromwasserstoffs. Di-, Tri- und Tetrabromnaphtalin; mit überschüssigem Brom gehen sie alle in das Bromür $Є_{10}H_6Br_6$ über. Dieses krystallisirt nach der Entfernung der ölartigen Körper durch Aether aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in farblosen rhombischen Säulen mit Abstumpfung der scharfen Kante und zwei brachydiagonalen Domen. Das Axenverhältnifs ist, nach Werner's Messung, a : b : c = 0,642 : 1,4035 : 1. Es schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Tetrabromnaphtalin und Bromwasserstoff. Durch starke Salpetersäure wird es in eine zähe harzige Masse, in einen flüchtigen Körper [wahrscheinlich $ЄBr_2(NO_4)_2$] und in gelöst bleibende Dibromphtalsäure verwandelt, deren Barytsalz, $Є_8H_2Br_2Ba_2Θ_4$, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt. — *Monobrom-*

Brom-naphtalin.

naphtalin, $\text{C}_{10}H_7Br$, erhält man, nach A. Wahlforss (1), durch langsames Vermischen von mit Wasser übergossenem Naphtalin mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Broms und wiederholte Destillation der schweren Schichte zuerst mit viel Wasser, wo sich nur Naphtalin verflüchtigt, dann für sich, wo Dibromnaphtalin im Rückstand bleibt. Das Monobromnaphtalin ist eine farblose, aber am Licht sich bräunende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 277° und dem spec. Gew. 1,503 bei 12°. Mit Salpetersäure bildet es eine krystallisirbare Nitroverbindung; durch Natrium wird es erst beim Erhitzen zersetzt.

Nitronaphtalin. Concentrirte Salpetersäure verwandelt, nach E. Lautemann und A. d'Aguiar (2), das Naphtalin auch bei längerer Einwirkung nur in Dinitronaphtalin. Zur Darstellung des Trinitronaphtalins übergiefst man am besten 200 Grm. Naphtalin in einer tubulirten Retorte nach und nach mit 1/2 Liter rauchender Salpetersäure und erhält dann das Gemenge 12 bis 14 Tage lang im Sieden, bis sich die ölartige Schichte in ein gelbes krystallinisches Gemenge von Di- und Trinitronaphtalin verwandelt hat. Man vermischt nun den Retorteninhalt mit Wasser und krystallisirt den hierdurch ausgeschiedenen weifsen Körper, nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Behandeln mit Aether, wiederholt aus heifsem Alkohol um. Das so erhaltene *Trinitronaphtalin*, $\text{C}_{10}H_5(N\Theta_2)_3$, krystallisirt nach Costa's Bestimmung in monoklinometrischen Combinationen, welche im Wesentlichen mit Laurent's Angaben (3) über die Krystallform des β Trinitronaphtalins vollständig übereinstimmen und bezüglich deren genauerer Beschreibung wir daher auf die Abhandlung verweisen. Es ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 8; Chem. Centr. 1865, 845; Bull. soc. chim. [2] IV, 488. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 256; Zeitschr. Chem. 1865, 355; Chem. Centr. 1865, 1105. — (3) Traité de chimie organique par Ch. Gerhardt, III, 449.

Nitronaphtalin.

in Aether und Alkohol; aus der Lösung in rauchender Salpetersäure wird es in Flocken gefällt. Die Krystalle verknistern beim Erhitzen, schmelzen bei 214° und sublimiren theilweise; in höherer Temperatur tritt Verpuffung ein. Mit concentrirter Kalilauge entsteht rothe, nach und nach in Schwarz übergehende Färbung; mit weingeistigem Ammoniak bildet sich gleichzeitig ein krystallinischer Niederschlag. — Das als Nebenproduct stets vorhandene *Dinitronaphtalin* (1), $\text{G}_{10}H_6(N\Theta_2)_2$, ist ebenfalls unlöslich in Wasser, aber in heifsem Aether oder Alkohol etwas leichter löslich als das Trinitronaphtalin; es löst sich auch in concentrirter Salpetersäure, heifser Essigsäure und Terpentinöl und krystallisirt daraus in gelblichen Nadeln oder rhombischen, sägeartig gezahnten Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°. Mit weingeistigem Ammoniak giebt es einen weifsen krystallinischen Niederschlag, während die Flüssigkeit sich schwach rosenroth färbt. — Erhitzt man die Lösung des Trinitronaphtalins in rauchender Salpetersäure 4 Tage lang in verschlossenen Gefäfsen auf 100°, so setzt sich beim Erkalten *Tetranitronaphtalin*, $\text{G}_{10}H_4(N\Theta_2)_4$, ab. Es krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen asbestartigen Nadeln, welche bei 200° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen heftig verpuffen und mit weingeistigem Ammoniak sich intensiv roth färben. — In Berührung mit 24 Th. Jodphosphor und etwas Wasser verwandelt sich das Trinitronaphtalin (2) unter Entwickelung von Jodwasserstoff in *Naphtaltriammoniumjodür*, $\text{G}_{10}H_{14}N_3, J_3 = (\text{G}_{10}H_5)H_6N_3, H_3J_3$, welches aus der heifs filtrirten wässerigen Lösung in weifsen Nadeln anschiefst. In neu-

(1) Hollemann beschreibt (in der S. 412 angeführten Abhandlung) das Dinitronaphthalin als blendendweifse, in Alkohol schwerlösliche Krystallnadeln von dem Schmelzpunkt 210°. Er fand, dafs sich das rohe gelbe Dinitronaphtalin durch Erhitzen mit Zink und Schwefelsäure auf 200° und Umkrystallisiren des (durch heifses Wasser von Farbstoff und Zinksalz befreiten) Products leicht reinigen läfst. — (2) Vgl. die vorläufige Anzeige im Jahresber. f. 1864, 532.

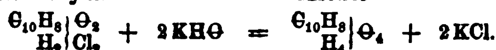
Nitronaphtalin. traler oder schwach saurer Lösung oxydirt sich dieses Jodür; überschüssige Jodwasserstoffsäure verhindert dagegen die Oxydation und erleichtert das Krystallisiren. Bei Lichtabschlufs verändert es sich nur sehr langsam; bei 70 bis 80° verliert es 1 Aeq. Jodwasserstoff und geht in die Verbindung $(C_{10}H_5)H_6N_3$, 2 HJ über, bei 100 bis 120° färbt es sich grün, dann roth und in noch höherer Temperatur tritt unter Entwickelung von Jod und Jodwasserstoff vollkommene Zersetzung ein, indem sich neben einem braunen Oel ein weifses Sublimat bildet. Im zerstreuten Licht werden die Krystalle braun, im Sonnenlicht schwarz. Eisenchlorid, Chromsäure und Chlorkalk geben einen röthlichen, fast augenblicklich schwarz werdenden Niederschlag; salpeters. Silber, essigs. Blei und Platinchlorid werden zu Metall reducirt; Kalilauge scheidet ein in Aether lösliches Oel ab, welches an der Luft roth und endlich schwarz wird. Das schwefels. Salz, $C_{10}H_{11}N_3$, $2\,SH_2O_4$, wird durch Behandlung des Jodürs mit verdünnter Schwefelsäure bei 60° erhalten und krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, welche sich im feuchten Zustande leicht oxydiren. Das durch Auflösen des schwefels. Salzes in rauchender Salzsäure und Fällung mit Chlorbaryum entstehende Chlorür ist ebenfalls krystallisirbar und verhält sich wie das Jodür. — Tetranitronaphtalin verwandelt sich in Berührung mit überschüssigem Jodphosphor und Wasser in *Naphtaltetrammoniumjodür*, $C_{10}H_{16}N_4J_4$ $= (C_{10}H_4)H_8N_4$, 4 HJ, welches in gelblichen Blättern krystallisirt, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und im Uebrigen sich ähnlich wie das Jodür des Triamins verhält.

Naphtenalkohol. R. Neuhoff (1) hat einen neuen viersäurigen Alkohol, den *Naphtenalkohol*, beschrieben. Er bildet sich aus

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 342; Zeitschr. Chem. 1866, 79; J. pr. Chem. XCVIII, 191; Chem. Centr. 1866, 77; Ann. ch. phys. [4] VIII, 199 (mit der Andeutung, dafs der Chlorgehalt des Naphtendichlorhydrins um 4 pC. zu hoch gefunden wurde); Bull. soc. chim. [2] VI, 66; Phil. Mag. [4] XXXI, 454.

dem ihm entsprechenden Dichlorhydrin durch Zersetzung mit Alkalien: Naphten-alkohol.

Naphten-dichlorhydrin — Naphten-alkohol



$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix} + 2KHO = \left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2KCl.$$

Das Naphtendichlorhydrin erhält man durch Behandlung von fein zerriebenem reinem Naphtalin mit überschüssiger, ziemlich concentrirter unterchloriger Säure und Schütteln der (nach 24 Stunden abfiltrirten, vom gelösten Quecksilber durch Schwefelwasserstoff befreiten und mit Kochsalz gesättigten) Flüssigkeit mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure bleibt das Naphtendichlorhydrin als hellgelber, in deutlich ausgebildeten Prismen krystallisirter, nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslicher Körper; es bräunt sich rasch an der Luft, schmilzt in gelinder Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur. Zur Darstellung des Alkohols erwärmt man es in alkoholisch-wässeriger Lösung einige Stunden lang mit 3 bis 4 Mol. Kalihydrat und schüttelt dann die verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte und mit Kochsalz gesättigte Lösung mit Aether. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende, wenn nöthig in alkoholischer Lösung durch Thierkohle entfärbte Naphtenalkohol krystallisirt in rasch braun werdenden Prismen. Er schmilzt in gelinder Wärme, ist nicht unzersetzt destillirbar und löst sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und mit brauner Farbe auch in wässerigem Kali. Die mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung giebt mit Blei-, Silber- und anderen Metallsalzen Niederschläge, die sich an der Luft dunkler färben. Die Bleiverbindung, $C_{10}H_8Pb_2O_4$, nimmt an der Luft Kohlensäure auf und liefert, mit Salzsäure zersetzt, wieder den unveränderten Alkohol. Die Lösung dieses letzteren in concentrirter Schwefelsäure ist braun und enthält eine Säure, deren Salze mit Baryt, Kalk und Bleioxyd in Wasser leicht löslich sind. Das

Naphtenalkohol. Kalksalz, $\left.\begin{matrix}(S\Theta_2)_2\\ \Theta_{10}H_8, H_2Ca_2\end{matrix}\right\}\Theta_6$, krystallisirt in büschelförmigen Prismen. Essigsäurehydrat zersetzt den Alkohol unter Bildung eines schwarzen Harzes und eines rothen, in Aether löslichen Körpers. Die Lösung in sehr verdünnter erwärmter Salpetersäure hinterläfst beim Verdunsten als Oxydationsproduct *Naphtoxalsäure*, $\Theta_{10}H_8\Theta_6$, in gelblichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Sie sublimirt oberhalb 100° in monoklinometrischen Säulen mit basischem Pinakoïd und bildet mit Baryt und Ammoniak krystallisirbare, leicht lösliche Salze. Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_4\Theta_2\\ Ag_2H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$, ist wie das Bleisalz ein amorpher hellgelber Niederschlag. — Erhitzt man den Naphtenalkohol oder auch das Naphtendichlorhydrin längere Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so bildet sich eine dünnflüssige, mit Wasser destillirbare Substanz, welche wahrscheinlich aus Cymol besteht, das Naphtalin gelöst enthält.

Dem Alizarin isomeres Naphtalinderivat. Nach einer vorläufigen Mittheilung von C. A. Martius und P. Griefs (1) läfst sich ein dem Alizarin isomeres Naphtalinderivat in folgender Weise erhalten. Der noch näher zu beschreibende Dinitronaphtylalkohol, $\Theta_{10}H_6(N\Theta_2)_2\Theta$, geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das Doppelsalz $\Theta_{10}H_6(NH_2)_2\Theta$, HCl, Sn_2Cl_2 über. Zersetzt man dieses mit Schwefelwasserstoff und übersättigt die vom Schwefelzinn abfiltrirte salzs. Lösung der sehr veränderlichen Base $\Theta_{10}H_6(NH_2)_2\Theta$ mit Kalilauge, so scheidet sich bei Luftzutritt eine gelbe krystallinische Base, $\Theta_{10}H_8N_2\Theta$, aus, die leicht krystallisirbare, schön gefärbte, beständige Salze bildet, beim Kochen mit Wasser aber nach der Gleichung $\Theta_{10}H_8N_2\Theta + H_2\Theta = \Theta_{10}H_7N\Theta_2 +$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 375; J. pr. Chem. XCVI, 314; Chem. Centr. 1865, 699; Bull. soc. chim. [2] V, 389; Phil. Mag. [4] XXX, 358.

NH_3 in einen indifferenten, in gelbrothen Nadeln krystallisirenden Körper $G_{10}H_7NO_2$ übergeht. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht aus diesem letzteren, nach der Gleichung: $G_{10}H_7NO_2 + H_2O = G_{10}H_6O_3 + NH_3$ die dem Alizarin isomere Verbindung. Sie krystallisirt in gelben Nadeln oder Blättchen, welche sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether lösen. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen und geht durch Oxydation in Phtalsäure und Oxalsäure über; vom Alizarin unterscheidet sie sich dadurch, dafs die gelbrothe ammoniakalische Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt wird. Sie färbt Wolle und Seide gelb und bildet krystallisirbare Salze.

Flüchtige Oele; Campher; Harze. Lorbeeröl.

Das durch Destillation der Beeren des Lorbeerbaums (*Laurus nobilis*) mit Wasser gewonnene ätherische Oel, in welchem Gladstone (1) einen Gehalt an Nelkensäure fand, ist von C. Blas (2) nochmals untersucht worden. Das rohe, von Zeise in Altona bezogene Oel bestand, wie auch Gladstone angiebt, aus einem bei 164° siedenden Kohlenwasserstoff, $G_{10}H_{16}$, von dem spec. Gew. 0,908 bei 15° und dem Rotationsvermögen — 23,35 bei 16°, dann aus einem zweiten Kohlenwasserstoff, $G_{15}H_{24}$, von dem constanten Siedepunkt 250°, dem spec. Gew. 0,925 bei 15°, dem linksseitigen Rotationsvermögen — 7,227. Nelkensäure war nicht aufzufinden; dagegen entzog Kali-

(1) Jahresber. f. 1863, 545. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 589; Chem. Centr. 1865, 661; J. pr. Chem. XCVI, 190; Bull. soc. chim. [2] IV, 371; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 449; N. Jahrb. Pharm. XXIII, 262.

lauge dem höher siedenden Antheil des Oels eine fette Säure, welche sich durch Schmelzpunkt und Zusammensetzung als Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$, auswies.

Muskatnufsöl. Th. Koller (1) überzeugte sich durch weitere vergleichende Versuche von der (schon im Jahresber. f. 1864, 536 angedeuteten) Identität des Muskatnufsöls mit dem Macisöl. Beide Oele setzen bei starker Abkühlung keinen krystallinischen Körper ab und das Muskatnufsöl bildet auch mit Salzsäure, wie diefs Cloëz (2) für das Macisöl angiebt, nur eine flüssige, keine feste Verbindung.

Campher. W. H. Perkin (3) fand, dafs das Laurent'sche Campherbromid, $C_{10}H_{16}O$, Br_2, bei der Destillation unter Entwickelung von etwas Bromwasserstoff in *Bromcampher*, $C_{10}H_{15}BrO$, verwandelt wird. Derselbe krystallisirt in durchsichtigen, dem schwefels. Natron sehr ähnlichen Prismen von schwachem Geruch nach Campher und terpentinartigem Geschmack. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 76 bis 77°, erstarrt bei 74°, in der Ruhe bisweilen erst bei 54°, sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet unter geringer Zersetzung bei 274°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° wird ein geringer Theil unter Bildung von Bromammonium und einer eigenthümlichen Base zersetzt; beim Vermischen mit Brom entsteht eine anfangs flüssige, dann krystallinisch erstarrende Masse, wahrscheinlich $C_{10}H_{15}BrO$, Br_2, welche beim Erhitzen in Bromwasserstoff und in ein krystallinisches Product zerfällt.

Anemonin. S. Dobraschinsky (4) schüttelt zur Bereitung des Anemonins das über das frische blühende Kraut der

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 136. — (2) Jahresber. f. 1864, 585. (3) Chem. Soc. J. [2] III, 92; Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 124; J. pr. Chem. XCV, 381; Chem. Centr. 1865, 958. — (4) Aus dem N. Rep. f. Pharm. XIII, 560 in Chem. Centr. 1865, 781; J. pharm. [4] I, 319; Bull. soc. chim. [2] IV, 474.

Anemone pratensis abdestillirte Wasser mit 1/10 Chloroform. Aus dem in heifsem Alkohol gelösten Rückstand des Chloroformauszugs scheidet sich dann das Anemonin in Krystallen ab.

Cantharidin.

C. Bluhm hat, nach einer Mittheilung von Dragendorff (1), eine Reihe von Versuchen über die Darstellung und das Verhalten des Cantharidins ausgeführt. Er fand, dafs die Canthariden das Cantharidin theilweise in einem in Alkohol, Aether oder Chloroform löslichen, theilweise in einem darin unlöslichen Zustande enthalten. Behandelt man die gepulverten Canthariden vorher mit einer Säure oder werden dieselben mit Wasser und gebrannter Magnesia eingetrocknet und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so wird der unlösliche Theil des Cantharidins löslich. Beim Eintrocknen des Cantharidins mit Magnesia bildet sich eine in Alkohol, Aether oder Chloroform unlösliche, in heifsem Wasser nur theilweise lösliche, krystallinische und noch Blasen ziehende Verbindung. Auch mit Baryt geht das Cantharidin eine in Wasser schwerlösliche krystallinische Verbindung ein; die mit Alkalien ist leichtlöslich. Mit Wasser- oder Alkoholdämphen ist das Cantharidin nicht flüchtig. 100 Th. der nachstehend genannten Flüssigkeiten lösen bei 18° an Cantharidin :

Alkohol	Schwefelkohlenstoff	Aether	Benzol	Chloroform
0,03	0,06	0,11	0,20	1,20.

Zur Bestimmung des Cantharidins trocknet man etwa 30 Grm. der gepulverten Canthariden mit Wasser und 8 bis 10 Grm. gebrannter Magnesia auf dem Wasserbad ein, übersättigt dann den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit wiederholt erneuertem Aether, oder man behandelt die nochmals eingetrocknete

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 160; Zeitschr. Chem. 1865, 675.

Masse mit Aether oder Chloroform. Dem aus Cantharidin, Fett und einer gelben Substanz bestehenden Rückstand des Aether- oder Chloroformauszugs wird das Fett durch Schwefelkohlenstoff und die gelbe Substanz durch Alkohol entzogen, während das Cantharidin zurückbleibt. Nach der Wägung rechnet man den vom Schwefelkohlenstoff und Alkohol gelösten Antheil hinzu. In den Canthariden wurden so 0,264 pC., in der *Mylabris quatuordecimpustulata* 0,486 pC., in der *Mylabris melanura* dagegen nur äufserst wenig Cantharidin gefunden.

Aloë.

Czumpelik hat nach einer Mittheilung von Rochleder (1) die im Jahresbericht f. 1861, 743 erwähnte Untersuchung über die Aloë weiter fortgesetzt. Er betrachtet die *Aloë succotrina* als ein Gemenge von Substanzen, die in dem Safte der Aloëblätter enthalten sind mit einer Anzahl von Körpern, die durch Zersetzung der ursprünglichen Bestandtheile sich bilden. Zu den eigentlichen Bestandtheilen gehören : 1. Ein von dem Aloïn verschiedener, aus wässerigem Weingeist krystallisirbarer Körper. 2. Aloïn, etwa 2 pC. der Aloë betragend und mit dem aus Barbadoes-Aloë identisch; es wird in weingeistiger Lösung durch Salzsäure unter Bildung eines gelben krystallisirten Körpers zerlegt, der gegen Alkalien sich wie Chrysophansäure verhält. 3. Ein gelbes, mit Salzsäure sich blutroth färbendes Harz, das beim Kochen mit ätzendem Natron ein in Aether lösliches und in langen Nadeln krystallisirbares Zersetzungsproduct giebt. 4. Ein gerbstoffartiger, Eisenoxydsalze schwärzender Körper.

Harze der Benzoë.

H. Ludwig (2) berechnet für die verschiedenen Harze der Benzoë nach den vorhandenen Analysen neue, nicht weiter controlirte Formeln, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

(1) Chem. Centr. 1866, 29. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXIII, 21.

Copaivabalsam.

Z. Roussin (1) fand, daſs das Festwerden des Copaivabalsams durch Kalk oder Magnesia von der Anwesenheit einer gewissen Menge Wassers (etwa $^{1}/_{20}$ des Copaivabalsams) abhängig ist, welches den Kalk oder die Magnesia in das mit dem Balsam sich verbindende Hydrat umwandelt.

Zersetzungsproducte der Harze durch schmelzendes Kali.

H. Hlasiwetz und L. Barth (2) haben ihre Untersuchungen (3) über die Zersetzungsproducte der Harze durch schmelzendes Kali auf die Benzoë, das Drachenblut und die Aloë ausgedehnt. Das zur Isolirung dieser Producte befolgte Verfahren ist im Wesentlichen folgendes: Festes Aetzkali wird in einer geräumigen Silberschale mit wenig Wasser bis zur Lösung erhitzt und dann das Harz ($^{1}/_{3}$ vom Gewicht des Kali's) zugefügt. Anfangs schwimmt die erweichte Harzmasse in zähen Klumpen oben auf und die Einwirkung beginnt erst, wenn das Kali als Hydrat schmilzt. Die Masse wird dann homogen, beginnt zu schäumen, stöſst aromatisch riechende Dämpfe aus und unter starker Wasserstoffentwickelung wird das Harz oxydirt. Wenn das starke Schäumen nachläſst (allzulanges Schmelzen bedingt leicht Verkohlung), wird die Masse in Wasser (auf 1 Th. Kali 4 Th.) gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert. Die von ausgeschiedenem Harz (4) abfiltrirte (stets auch Essigsäure und andere flüchtige Fettsäuren enthaltende) Flüssigkeit wird nun dreimal mit dem gleichen Volum Aether ge-

(1) J. pharm. [4] I, 321; Bull. soc. chim. [2] III, 474; Chem. News XII, 112; Pharm. J. Trans. [2] VII, 326; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 216. — (2) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 160; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 265; Zeitschr. Chem. 1865, 364; J. pr. Chem. XCVII, 129; Chem. Centr. 1865, 577; Bull. soc. chim. [2] V, 62; vorläufige Anzeige : Wien. acad. Anz. 1865, 19. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 404, 552. — (4) Bei Harzen von der Natur des Colophoniums erhält man nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure wieder nahezu die ursprüngliche Menge.

Zersetzungsproducte der Harze durch schmelzendes Kali.

schüttelt, die ätherischen Auszüge destillirt und der mit etwas Wasser vermischte Rückstand auf dem Wasserbad verdampft. Beim Stehen der dickflüssig gewordenen und gefärbten Flüssigkeit krystallisirt in der Regel schon der eine oder der andere der vorhandenen Körper; in jedem dieser Auszüge ist ferner eine Substanz vorhanden, die durch essigs. Blei fällbar ist und dadurch von anderen nicht fällbaren getrennt werden kann. — Durch Auskochen mit kohlens. Kali, Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigtes *Benzoëharz* lieferte bei dieser Behandlung Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, $C_7H_6O_3$, eine der Formel $C_{14}H_{12}O_7 = C_7H_6O_3 + C_7H_6O_4$ entsprechende Verbindung von Paraoxybenzoësäure mit Protocatechusäure, Brenzcatechin, $C_6H_6O_2$, und eine mit Eisenchlorid sich roth färbende, aus Alkohol krystallisirbare Substanz. Aus 1 Pfund Benzoëharz wurden erhalten in Grm.:

Benzoësäure	Paraoxybenzoësäure	Säure $C_{14}H_{12}O_7$	Brenzcatechin
10-12	6-8	28	8.

Die Paraoxybenzoësäure ist mit der von Saytzeff und Fischer (1) beschriebenen identisch; nur das monoklinometrische Cadmiumsalz, $C_7H_5CdO_3 + 3H_2O$, und das Silbersalz, $C_7H_5AgO_3 + 2H_2O$, ergaben einen verschiedenen Wassergehalt. Bei der trockenen Destillation erhält man, neben unzersetzter Säure, Phenol. Die wässerige Lösung giebt mit Bromwasser einen flockigen, aus Weingeist in Nadeln krystallisirenden Niederschlag von Tribromphenol, $C_6H_3Br_3O$, aus dem sich durch Natriumamalgam wieder Phenol abscheiden läſst. Die oben erwähnte Verbindung von Paraoxybenzoësäure mit Protocatechusäure krystallisirt in kurzen Prismen von der Formel $C_{14}H_{12}O_7 + 2H_2O$; sie zerfällt mit Bromwasser in sich ausscheidendes Tribromphenol und in gelöst bleibende Protocatechusäure; die aus dem krystallisirbaren

(1) Jahresber. f. 1868, 341, 343.

Bleisalz $G_{14}H_{10}Pb_2\Theta_7 + 2H_2\Theta$ abgeschiedene Säure liefert aber wieder Krystalle der Doppelsäure. Die Destillationsproducte der letzteren sind dieselben (Phenol und Hydrochinon), wie die der Paraoxybenzoësäure und der Protocatechusäure. — Gereinigtes *Drachenblut* lieferte je nach der Sorte beim Schmelzen mit Kali quantitativ verschiedene Resultate. In einem Fall bestand das Hauptproduct der Zersetzung (neben Benzoësäure, der Doppelsäure $G_{14}H_{12}\Theta_7$, Phloroglucin und Spuren des Eisenoxydsalze röthenden Körpers) aus Paraoxybenzoësäure; in einem anderen Fall gab ein Pfund des Harzes etwa 40 Grm. Phloroglucin, 20 Grm. Benzoësäure, etwas Oxalsäure, Paraoxybenzoësäure und einen neuen Körper, dessen Analyse der Formel $G_9H_{10}\Theta_4$ entspricht. Dieser letztere schiefst aus der mit essigs. Blei ausgefällten ätherischen Mutterlauge des Phloroglucins in krümlichen efflorescirenden Krystallvegetationen an. Er schmeckt schwach bitter, löst sich leicht in kaltem Wasser, ist nicht fällbar durch Metallsalze und färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend blau. Die alkalische Lösung reducirt Kupferoxyd und Silberoxyd. — *Aloë* liefert, nach H. Hlasiwetz (1), beim Schmelzen mit Kalihydrat bis zum starken Einsinken des Schaums, neben Oxalsäure Paraoxybenzoësäure und Orcin. Aus einem Pfund Socotora- Aloë wurden 34 Grm. Paraoxybenzoësäure und 10 bis 11 Grm. Orcin erhalten.

Zersetzungsproducte der Harze durch schmelzendes Kali.

Kautschuck und Gutta-Percha.

J. Spiller (2) beobachtete, dafs sich das Kautschuck beim Liegen an der Luft in ähnlicher Weise oxydirt, wie Guttapercha nach A. W. Hofmann (3). Eine als wasserdichtes Packmaterial verwendete, aus Baumwolle und aufgelöstem Kautschuck bestehende und zu dünnen Platten

(1) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 177; Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 287; Zeitschr. Chem. 1865, 371; J. pr. Chem. XCVII, 146; Chem. Centr. 1865, 586; Instit. 1865, 384. — (2) Chem. soc. J. [2] III, 44; Chem. News XI, 88; J. pr. Chem. XCIV, 502; Dingl. pol. J. CLXXVI, 159; Chem. Centr. 1865, 495 (auch 575). — (3) Jahresber. f. 1860, 496.

Kautschuck und Gutta-Percha.

ausgewalzte Masse gab nach sechsjährigem Liegen an Benzol nicht mehr das ursprüngliche Kautschuck, sondern eine schellackähnliche, auch in Alkohol, Chloroform und Holzgeist lösliche Substanz ab, die nach der Analyse 64,0 pC. Kohlenstoff, 8,46 pC. Wasserstoff und 27,54 pC. Sauerstoff enthielt. — W. A. Miller (1) hat die Veränderungen, welche Guttapercha und Kautschuck mit der Zeit erleiden, ebenfalls näher untersucht und findet, daſs dieselben auf einer Sauerstoffaufnahme beruhen, welche namentlich im Licht bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser vor sich geht. Längere Zeit unter reinem Wasser oder Seewasser aufbewahrtes Guttapercha behält seine ursprünglichen Eigenschaften; während dasselbe bei wechselnder Berührung mit Luft und Wasser im Sonnenlicht, unter allmäliger Zunahme des Gewichts, spröde, harzartig und löslicher in Alkohol wie in verdünnten Alkalien wird. Kautschuck verhält sich ganz ähnlich, nur geht diese Veränderung etwas langsamer vor sich; auch wird dasselbe dabei nicht spröde, sondern klebrig und weniger elastisch. Reines, milchweiſses, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff völlig lösliches Guttapercha ergab bei der Analyse die Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $\text{Ɵ}_{20}H_{30}$. Es wird bei 100° weich, ohne zu schmelzen und nimmt nach und nach bis zu 4,4 pC. Sauerstoff auf, indem es dabei braun, harzartig und spröde wird. Der oxydirte Antheil ist unlöslich in Benzol. Käufliches Guttapercha, wie es auch zur Anfertigung von Kabeln dient, wird schon bei 100° flüssig und enthält, wie aus der nachstehenden Analyse hervorgeht, neben dem reinen Kohlenwasserstoff und mechanisch darin vertheiltem Wasser eine beträchtliche Menge des harzartigen Oxydationsproductes :

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 273; J. pr. Chem. XCVII, 380.

Kautschuck und Gutta-Percha.

Kohlen-wasserstoff	Harz	Faser	Wasser	Asche	Summe
79,70	15,10	2,18	2,50	0,52	100,00.

Es ergab nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung A.; der oxydirte, in Alkohol lösliche Theil hatte die Zusammensetzung B.; der in Benzol lösliche und daraus durch Alkohol fällbare Theil die Zusammensetzung C.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Summe
A.	84,66	11,15	4,19	100,00
B.	76,15	11,16	12,69	100,00
C.	87,22	12,04	0,74	100,00.

Bei Abschlufs des Lichts läfst sich auch das käufliche Guttapercha Monate und selbst Jahre lang ohne bedeutende Veränderung unter Wasser oder an der Luft aufbewahren, wird es aber im Licht der offenen Luft dargeboten, so nimmt es in kurzer Zeit an den vom Licht getroffenen Stellen die oben erwähnte Beschaffenheit an. In ganz gleicher Weise verhält sich das Kautschuck, nur geht die Veränderung, namentlich bei dem weniger porösen, nicht verarbeiteten Material, langsamer vor sich. Es ergiebt sich diefs aus nachstehenden Analysen, A. des unverarbeiteten; B. des verarbeiteten Kautschucks; C. des 11,8 pC. betragenden, in Alkohol löslichen Theils von A., nachdem dieses etwa 9 Monate lang der Luft und dem Licht ausgesetzt war :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Summe
A.	85,82	11,11	3,07	100,00
B.	85,53	12,06	2,41	100,00
C.	67,28	9,54	23,28	100,00.

Farbstoffe. Indig.

E. Schunck (1) beobachtete, dafs bei der Reduction sehr kleiner Mengen von Indigo durch Erhitzen mit einem

(1) Aus den Memoirs of the literary and philos. soc. of Manchester [3] III, 66 in Phil. Mag. [4] XXX, 293; Chem. News XI, 69; Zeitschr. Chem. 1865, 670; Chem. Centr. 1865, 1082.

Indig. Ueberschufs von Alkohol, Traubenzucker und Natronhydrat der Farbstoff aus der gebildeten gelben oder braungelben Lösung durch Schütteln mit Luft nicht wieder ausgeschieden wird und dafs dieses Verschwinden an die gleichzeitige Gegenwart von Alkohol und Traubenzucker geknüpft ist, sofern bei der Reduction durch Traubenzucker und Natron in wässeriger oder durch Zinnoxydul in alkoholischer Lösung stets die ursprüngliche Menge des Indigblaus wieder erhalten wird. Weitere Versuche führten zu dem Resultat, dafs der Indig durch Kochen mit Alkohol, essigs. oder ameisens. Natron und Natronhydrat ebenfalls und zwar um so rascher verschwindet, je weniger Wasser die Mischung enthält. Die Producte, welche sich hierbei bilden, sind, neben Anthranilsäure, verschiedene, durch Behandlung mit Aether, Ammoniak und Alkohol trennbare harzartige Körper, aus deren Analyse Schunck die nachstehenden, nicht weiter controlirten Formeln berechnet.

A.	$C_{62}H_{30}NO_8$ / $C_{80}H_{44}N_2O_{10}$	löslich in Aether, unlöslich in Ammoniak
B.	$C_{32}H_{35}NO_8$ / $C_{40}H_{23}NO_8$	löslich in Aether und Ammoniak
C.	$C_{28}H_{11}NO_8$	unlöslich in Aether, kaltem Alkohol und verdünnter Natronlauge
D.	$C_{54}H_{24}N_2O_{10}$	unlöslich in Aether, kaltem Alkohol, löslich in Natron, aber nicht in essigs. Natron
E.	$C_{28}H_{11}NO_6$	unlöslich in Aether, kaltem Alkohol, löslich in Natron und in essigs. Natron.

Schunck nimmt an, dafs alle diese Harze aus Indigblau durch Aufnahme der Elemente des Alkohols und der Essigsäure entstehen und giebt Gleichungen für ihre Bildung, bezüglich deren wir verweisen.

Isatin. Reines Isatin verwandelt sich, nach P. Schützenberger (1), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,4 auf 100° unter Ausscheidung von Jod

(1) Bull. soc. chim. [2] IV, 170; im Ausz. Compt. rend. LXI, 284; J. pr. Chem. XCVII, 157; Chem. Centr. 1865, 995; Chem. News XII, 220.

zuerst in Isatyd, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, und dann bei 140° in eine unlösliche dunkelgrüne Masse, welche nach der Entfernung des freien Jods durch Waschen mit schwefliger Säure und Wasser aus drei neuen Körpern besteht. Behandelt man dieselbe wiederholt mit siedendem Alkohol, so bleibt ein grauer, fast schwarzer Rückstand, während ein weifser, leicht löslicher und ein rother Körper in Lösung gehen. Vermischt man die alkoholische Lösung mit Wasser und behandelt dann den ausgeschiedenen und getrockneten Niederschlag mit Aether, so bleibt die weifse Substanz, das *Isaton*, ungelöst, während die rothe, das *Isatopurpurin*, sich löst. Der grüne, in Alkohol unlösliche Körper wird als *Isatochlorin* bezeichnet. Das Isaton, $C_{32}H_{24}N_4O_3$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol gelblichweifse feine Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und dann verkohlen, ohne zu sublimiren. Das durch Verdampfen der ätherischen Lösung erhaltene, durch Behandlung mit heifser Natronlauge von einer gelben Substanz befreite und dann aus Eisessig umkrystallisirte Isatopurpurin, $C_{32}H_{28}N_4O_3$, bildet feine, im feuchten Zustande dunkelrothe, nach dem Trocknen violettrothe Nadeln. Es unterscheidet sich von dem durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Schwefelisatyd entstehenden Indin, aufser dem gröfseren Gehalt an Kohlenstoff, darin, dafs es leichter in Essigsäure und in Schwefelkohlenstoff sich löst. Das Isatochlorin, $C_{32}H_{24}N_4O_5$, ist unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure; es verbrennt auf dem Platinblech ohne zu schmelzen und löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure weifse, an der Luft wieder grün werdende Flocken abscheidet. Aus Isatopurpurin entsteht unter denselben Umständen ebenfalls ein farbloser, an der Luft sich röthender Körper. Schützenberger erwähnt selbst, dafs die aufgestellten Formeln noch einer weiteren Bestätigung entgegensehen. Isatin.

Bromisatin und Bromisatinsäure.

H. Gericke (1) untersuchte die Salze der Bromisatinsäure, so wie einige durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Bromisatin entstehende Körper, welche sich den von Erdmann und Laurent aus Chlorisatin erhaltenen anschliefsen. — Zur Darstellung des Isatins vermischt man feingeriebenen und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten Indigo heifs mit kleinen Portionen Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,36, bis die grünliche Farbe der Masse in bräunlich und röthlich-gelb übergegangen ist (2). Man erhitzt nun unter Zusatz von mehr Wasser zum Sieden und filtrirt rasch, wo sich beim Erkalten das Isatin in rothbraunen krystallinischen Massen absetzt. Es wird von einer harzartigen Substanz durch Auflösen in alkalihaltigem Wasser, vorsichtiges Neutralisiren mit Salzsäure und Kochen des von dem braunen, flockigen Niederschlag getrennten Filtrats befreit. Man erhält so aus 500 Grm. gutem Javaindig unter Anwendung von 330 bis 350 Grm. Salpetersäure 70 bis 80 Grm. reines Isatin. Das daraus durch Einwirkung von wässerigem Brom entstehende Bromisatin geht durch Erhitzen der kalischen Lösung, bis die rothe Flüssigkeit gelb geworden ist, in bromisatins. Kali über. Säuren scheiden aus diesem Salz stets wieder Bromisatin ab. Von den Salzen der Bromisatinsäure wurden die folgenden untersucht :

(1) J. pr. Chem. XCV, 176, 257; Zeitschr. Chem. 1865, 591; Chem. Centr. 1865, 833; Bull. soc. chim. [2] IV, 376; J. pharm. [4] III, 51. — (2) C. A. Knop empfiehlt (in der S. 582 angeführten Abhandlung) zur Darstellung des Isatins, 500 Grm. fein geriebenen Indig mit 1,5 Liter Wasser in einer mindestens das achtfache Volum fassenden Porcellanschale zum Sieden zu erhitzen und nach der Entfernung vom Feuer 320 Grm. käuflicher Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,35 in kurzen Zwischenräumen zuzusetzen (wenn der angewendete Indig 45 pC. Indigblau enthielt; bei einem Gehalt von 50 pC. sind 350 Grm. Säure zu nehmen). Die weitere Behandlung des rohen Isatins geschieht wie oben angegeben.

Bromisatin und Bromisatinsäure.

Kalisalz,	$C_8H_5BrKNO_3$,	leichtlösliche blumenkohlartige Krystalle
Natronsalz,	$C_8H_5BrNaNO_3$,	warzenförmige Krystallnadeln
Barytsalz,	$C_8H_5BrBaNO_3$,	schwerlösliche gelbe Krystalle
Silbersalz,	$C_8H_5BrAgNO_3$,	hellgelbe Nadeln
Bleisalz,	$C_8H_5BrPbNO_3 + H_2O$,	scharlachrother kryst. Niederschlag
Zinksalz,	$C_8H_5BrZnNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$,	" " "
Kupfersalz,	$C_8H_5BrCuNO_3 + H_2O$,	rother körniger Niederschlag.

Mit den meisten anderen Metallsalzen giebt das bromisatins. Kali ebenfalls gelbe oder braune Niederschläge. — *Bromimasatin*, $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$, setzt sich beim Verdunsten einer mit Ammoniak erhitzten alkoholischen Lösung von Bromisatin in bräunlichgelben krystallinischen Massen oder Körnern ab; *Bromimesatin*, $C_8H_5BrN_2O$, bildet sich beim Sieden von Bromisatin mit starkem alkoholischem Ammoniak und setzt sich beim freiwilligen Verdunsten der dunkelbraunrothen Lösung als gelbbraune, krystallinische Substanz ab. *Bromamasatin*, $C_{16}H_{10}Br_2N_3O_{3\frac{1}{2}}$ (?), entsteht beim Verdampfen von wässerigem bromisatins. Ammoniak und bleibt beim Behandeln des teigartigen Rückstandes mit Wasser als orangegelbe, nur wenig in Wasser, gar nicht Alkohol und Aether, aber in Säuren mit violetter Farbe lösliche Substanz. *Bromisamsäure*, $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$, scheidet sich aus der kalischen Lösung des Bromamasatins beim Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure als schön rothes, kaum in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Pulver ab. Die Lösung in verdünnten Säuren ist violett oder blau und enthält nach dem Kochen, Bromisatin. Das Kalisalz, $C_{16}H_{10}Br_2KN_3O_4$, krystallisirt wie das Barytsalz, $C_{16}H_{10}Br_2BaN_3O_4$, in schwerlöslichen gelben Nadeln; das Kalisalz giebt mit den meisten Metallsalzen gelbe, braune oder bläulichrothe Niederschläge. — *Trisulfobromisatyd*, $C_8H_5BrNO_{\frac{1}{2}}S_{1\frac{1}{2}}$ (?) und *Disulfobromisatyd*, C_8H_5BrNOS, bilden sich als gelblichweiſse Pulver bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine heiſse alkoholische Lösung von Bromisatin.

Hydrindinsäure.

In Wasser vertheiltes Isatin löst sich, nach C. A. Knop (1) beim allmäligen Zusatz von Natriumamalgam unter Wasserstoffentwickelung zu einer anfangs dunkelvioletten, dann gelblichen Flüssigkeit, welche das Natronsalz einer neuen, als *Hydrindinsäure* bezeichneten Säure enthält (2). Die Einwirkung geht am besten in concentrirter Flüssigkeit und unter Vermeidung jeder Erwärmung vor sich; sie ist beendet, wenn in einer Probe durch Salzsäure kein Isatin mehr ausgefällt wird. Das beim mehrtägigen Stehen aus der concentrirten Lösung in warzenförmigen Krusten sich ausscheidende Natronsalz wird, nach dem Neutralisiren der wässerigen Lösung durch Salzsäure, mit einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum vermischt und das abgeschiedene krystallinische Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschufs digerirt. Das durch etwas Barytwasser von der Schwefelsäure befreite Filtrat liefert bei möglichst rascher Verdampfung unter der Luftpumpe die Hydrindinsäure, $C_8H_7NO_2$ oder $C_{16}H_{14}N_2O_4$, in gelblichen, nadelförmigen, zu Gruppen vereinigten Krystallen. Aus einer mäfsig concentrirten Lösung krystallisirt sie in der Ruhe in ziemlich durchsichtigen gelblichen Prismen, welche nach Rammelsberg's Bestimmung dem monoklinometrischen System angehören und die Combination von $\infty P . (\infty P \infty) . 0P . + P . + nP\infty$, mit den, wegen mangelnder Spiegelung nur annähernd bestimmbaren Neigungen von $\infty P : \infty P = 78^0 40'$ und $101^0 20'$; $(\infty P \infty) : \infty P = 129^0 20'$; $0P : \infty P = 117^0$ ungefähr zeigen, entsprechend dem Verhältnifs der Klinodiagonale zu Orthodiagonale = a : b = 1,012 : 1. Nur die Flächen $(\infty P \infty)$ sind glänzend, die Endfläche ist oft

(1) Vorläufige Mittheilung : Zeitschr. Chem. 1865, 278; ausführlich : J. pr. Chem. XCVII, 65; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 226; Chem. Centr. 1866, 262. — (2) Diese Hydrindinsäure ist verschieden von der Laurent'schen gleichnamigen Säure.

vertieft. Aus heifsem Alkohol schiefst die Säure in blendend weifsen, durchsichtigen und luftbeständigen Krystallen an. Sie löst sich in 12 Th. kaltem, 6 Th. siedendem Wasser, 15 Th. kaltem und 10 Th. siedendem absolutem Alkohol, wie auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Sie zersetzt sich erst oberhalb 130°, schmilzt bei 180° zu einer violetten Flüssigkeit und verwandelt sich bei 195°, unter Entwickelung von etwas Anilin, in eine rosenrothe amorphe Masse. Die hellgelbe wässerige Lösung färbt sich an der Luft dunkel rosenroth, beim Erhitzen tiefer roth und hinterläfst dann ein Gemenge von Isatin und Indin. Aus der Lösung in Salzsäure krystallisirt eine Verbindung mit dieser letzteren in grofsen warzenförmigen Krusten; aus der in concentrirter Schwefelsäure wird beim Vermischen mit Wasser schwefels. Hydrindinsäure in an der Luft violett werdenden, nach dem Trocknen krystallinischen Flocken gefällt. Ammoniak färbt die Lösung violett und beim Kochen scheidet sich ein in Salzsäure löslicher violetter Farbstoff aus. Fixe Alkalien sowie Baryt bewirken anfangs dunkelviolette, dann rothe, endlich wieder hellgelbe Färbung, ähnlich wie diefs mit Isatin oder Isatyd stattfindet. Die Salze der Hydrindinsäure sind, mit Ausnahme des Natronsalzes, in Wasser und Alkohol schwerlöslich; sie krystallisiren langsam und werden durch ein Gemisch von Alkohol und Aether krystallinisch gefällt; getrocknet sind sie luftbeständig, in Lösung oxydiren sie sich leicht. Untersucht wurden : Hydrindinsäure.

Hydrindins. Blei, $C_{16}H_{11}Pb_3N_2O_4 + 3H_2O$, weifser kryst. Niederschl.
Hydrindins. Silber, $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$, gelblichweifser Niederschl.
Hydrindins. Kupfer, $C_{16}H_{11}Cu_3N_2O_4 + 5H_2O$, regelm. Rhomboëder
Hydrindins. Baryt, $C_{16}H_{12}Ba_2N_2O_4 + 4H_2O$, weifse, würfelf. Krystalle
Hydrindins. Natron, $C_{16}H_{12}Na_2N_2O_4 + 4H_2O$, silberglänzende Schuppen.

Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung der Hydrindinsäure scheiden sich zuerst gelbliche nadelförmige Krystalle von *Chlorhydrindinsäure*, $C_8H_6ClNO_2$, dann undurchsichtige Schuppen von *Dichlorhydrindinsäure*, $C_8H_5Cl_2NO_2$, aus; beim Schütteln der wässe-

Hydrindin-säure. rigen Lösung mit Brom setzen sich dagegen zuerst rothe Blättchen von *Dibromhydrindinsäure*, $C_8H_5Br_2NO_2$, ab, während die überstehende Flüssigkeit beim Verdampfen hellrothe Krystallgruppen von *Bromhydrindinsäure*, $C_8H_6BrNO_2$, liefert. Die beiden Chlorverbindungen sind identisch mit den von Erdmann durch Behandlung von Chlorisatyd mit Kali erhaltenen Chlorisatydsäuren, sofern, wie Knop ermittelte, das Isatyd selbst beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 130° sich in Isatin und Hydrindinsäure spaltet und auch durch Natriumamalgam sehr leicht in Hydrindinsäure übergeht :



$$\underset{\text{Isatyd}}{C_{16}H_{12}N_2O_4} = \underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} + \underset{\text{Hydrindinsäure}}{C_8H_7NO_2}.$$

Beim anhaltenden Kochen einer Lösung von Hydrindinsäure mit Glycerin scheidet sich ein in siedendem Wasser unlösliches, violettrothes amorphes Pulver ab, dessen Analyse der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ entspricht. Knop bezeichnet diesen, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Hydrindin übergehenden Körper als *α Indin* und nimmt an, dafs der nach dem Verfahren von Laurent durch Erhitzen von Isatyd mit alkoholischer Kalilösung sich bildende Körper das dem weifsen Indig isomere *β Indin*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, sei. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Isatin in mit verdünnter Schwefelsäure stets sauer erhaltener Lösung bildet sich *Isatan*, $C_{32}H_{26}N_4O_6$, welches der hellgelb gewordenen, neutralisirten Lösung durch Aether entzogen werden kann. Es krystallisirt aus Aether oder heifsem absolutem Alkohol in kleinen weifsen, in Wasser unlöslichen Würfeln; die alkoholische Lösung giebt mit salpeters. Silberoxydammoniak einen weifsen Niederschlag von Isatansilber, $C_{32}H_{22}Ag_4N_4O_6$; mit alkoholischer Kalilauge auf 130° erhitzt bildet sich neben hydrindins. Kali ein durch Salzsäure ausfällbarer harzartiger Körper, das *Indiretin*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$, entsprechend der Gleichung :

Hydrindinsäure.



$$\underset{\text{Isatan}}{C_{32}H_{26}N_4O_6} + \underset{\text{Hydrindins. Kali}}{2\,KHO = C_{16}H_{12}K_2N_2O_4} + \underset{\text{Indiretin}}{C_{16}H_{16}N_2O_4}.$$

Das Indiretin bildet sich auch beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure. Es wird, nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, der mit kohlens. Natron neutralisirten und mit Aetznatron bis zum Gelbwerden versetzten Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen und der Rückstand des ätherischen Auszugs durch Lösen in Alkohol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. Das Indiretin ist ein allmälig zu prismatischen Krystallnadeln erstarrendes Harz, welches sich leicht in Alkohol, Aether und Kali löst und aus letzterem durch Säuren wieder gefällt wird. Die Lösungen riechen nach Benzoëäther und oxydiren sich an der Luft. Die Silberverbindung $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_4$ scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit salpeters. Silberoxydammoniak in gelben Schuppen aus. — Neben Indiretin bildet sich bei der Behandlung des Isatins mit Zinn und Salzsäure noch ein anderer Körper, der sich beim Verdampfen der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit als violettrothes Pulver abscheidet. Derselbe verwandelt sich bei 180° in ein Sublimat von gelben glänzenden Flittern, welche sich nicht in Alkohol, Aether oder Benzol lösen und auch von concentrirten Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden.

Alizarin.

Zur Darstellung von kleineren Mengen Alizarin erhitzt J. W. Young (1) den Rückstand des alkoholischen Auszugs von gutem Garancin vorsichtig in einer mit Fliefspapier bedeckten Porcellanschale. Das sublimirende Alizarin sammelt sich in einem übergestülpten Becherglase.

Chlorophyll.

E. Fremy (2) fand als weiteres Resultat Seiner Untersuchungen (3) über das Chlorophyll, dafs beim Schütteln

(1) Chem. News XII, 296; Zeitschr. Chem. 1866, 122. — (2) Ann. ch. phys. [4] VII, 78; im Ausz. Compt. rend. LXI, 188; Bull. soc. chim. [2] V, 464; Zeitschr. Chem. 1865, 748; J. pr. Chem. XCVIII, 246; Chem. Centr. 1865, 855. — (3) Jahresber. f. 1860, 533.

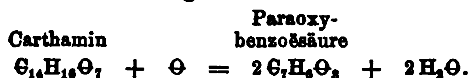
Chlorophyll. einer alkoholischen Lösung des Farbstoffs mit Thonerdehydrat ein grüner Lack sich abscheidet, während das (das Chlorophyll stets begleitende) Fett neben wenig einer gelben Substanz gelöst bleibt. Der abfiltrirten Thonerdeverbindung läfst sich das so gereinigte Chlorophyll durch siedenden Alkohol entziehen. Beim längeren Sieden mit Barytwasser spaltet sich das reine Chlorophyll in zwei Körper : *Phylloxanthin* und *Phyllocyansäure*, welche beide, die letztere als Barytsalz, sich unlöslich abscheiden. Durch Behandeln des Niederschlags mit Alkohol wird Phylloxanthin gelöst, während das ungelöst bleibende Barytsalz durch Zersetzung mit Schwefelsäure die in Alkohol und Aether lösliche Phyllocyansäure liefert. Das Phylloxanthin ist neutral, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether und daraus bald in gelben Blättern, bald in röthlichen, dem zweifach-chroms. Kali ähnlichen Prismen krystallisirend. Es besitzt ein beträchtliches, dem der Chromsäure vergleichbares Färbevermögen und wird durch concentrirte Schwefelsäure prachtvoll blau, während der gelbe Farbstoff der Blumen sich roth damit färbt. Die Phyllocyansäure ist unlöslich in Wasser, löslich mit olivengrüner oder bronzerother Farbe in Alkohol und Aether; die Salze sind braun und grün und nur die der Alkalien löslich in Wasser. Die Lösungen der Säure in Schwefel- oder Salzsäure sind je nach der Concentration grün, röthlich, violett oder schön blau; durch Wasser wird die Phyllocyansäure daraus gefällt.

E. Filhol (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung an, dafs das Chlorophyll bei vorsichtiger Behandlung mit Säuren in alkoholischer Lösung in vier Körper zerlegt werde, von welchen der eine braun, stickstoffreich und in Alkohol unlöslich; der andere gelb, stickstofffrei und in

(1) Compt. rend. LXI, 371; Instit. 1865, 241, 299; Bull. soc. chim. [2] V, 463; J. pharm. [2] II, 304; J. pr. Chem. XCVII, 126; Zeitschr. Chem. 1865, 751; Chem. Centr. 1865, 972.

Alkohol löslich; der dritte, erst bei Salzsäureüberschufs sich bildende, blau; und der vierte, von dem blauen durch Aether trennbare, wie der zweite gelb sei.

Carthamin. Aus Saflor bereitetes Carthamin liefert, nach G. Malin (1), beim Schmelzen mit Kalihydrat bis zum Eintreten einer starken Wasserstoffentwickelung und bis eine Probe der Schmelze durch Säuren nicht mehr gefällt wird, neben wenig Oxalsäure eine der angesäuerten Masse durch Aether entziehbare Säure, deren Zusammensetzung und Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure, $G_7H_6\Theta_3$, entsprechen und deren Bildung vielleicht durch die Gleichung :



Carthamin + Paraoxybenzoësäure

$$\underset{\text{Carthamin}}{G_{14}H_{16}\Theta_7} + \Theta = \underset{\text{Paraoxybenzoësäure}}{2\,G_7H_6\Theta_3} + 2\,H_2\Theta.$$

ausgedrückt werden kann. Jedenfalls ergiebt sich hieraus, da als Zersetzungsproduct kein Phloroglucin auftritt, dafs ein Zusammenhang des Carthamins mit dem Quercitrin und seinen Verwandten nicht besteht und dafs auch das Saflorgelb mit dem Melin nicht identisch sein kann. — Carthamin wie Saflorgelb werden in alkalischer Lösung durch Wasserstoff entfärbt.

Rutin. A. Spiefs und E. Sostmann (2) überzeugten sich, dafs aus den im Handel vorkommenden chinesichen Gelbbeeren in Körnern (den auch als Waifa bezeichneten unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*) mit Leichtigkeit Rutin, $C_{50}H_{32}O_{34}$, dargestellt werden kann (3). Die chinesischen Gelbbeeren in Schoten (die Früchte von *Gardenia radicans* und *florida*) enthalten dagegen kein Rutin, sondern Mannit, der, wie schon Bodenbender (4) fand, Kupferoxyd in alkalischer Lösung langsam reducirt.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 115; Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 167; Zeitschr. Chem. 1865, 686; J. pr. Chem. XCVII, 320; Chem. Centr. 1865, 998; Ann. ch. phys. [4] VI, 498; Bull. soc. chim. [2] V, 308; Instit. 1865, 384. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXII, 75; Chem. Centr. 1865, 1054. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 498. — (4) Jahresber. f. 1864, 582.

Rhamnoxanthin.

L. A. Buchner (1) fand, dafs der von Ihm (2) in der Rinde von *Rhamnus frangula* aufgefundene flüchtige gelbe Farbstoff (das Rhamnoxanthin) bei sehr langsamer Sublimation theilweise in einen rothen, dem Alizarin ähnlichen, aber leichter in Alkohol löslichen Körper übergeht.

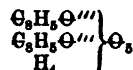
Farbstoff von Peziza aeruginosa.

A. Crum-Brown (3) hat einige Versuche mit dem Farbstoff eines auf dem Holze lebenden Pilzes (*Peziza aeruginosa*) angestellt. Durch Behandlung des Pilzes mit concentrirter Salpetersäure bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher der Farbstoff durch Wasser in hellgrünen Flocken gefällt wird. Derselbe besitzt alle Eigenschaften der von Fordos (4) beschriebenen Xylochloersäure.

Flechtenstoffe.

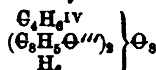
E. Grimaux (5) ändert, von der Ansicht ausgehend, dafs die Orsellinsäure, mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_8H_5O''' \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$, eine einbasische aber dreiatomige Säure sei (sofern sie unter Verlust von Kohlensäure in das zweiatomige Orcin, $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, übergeht), die von Menschutkin (6) aufgestellten Formeln der Flechtenstoffe in die nachstehenden um:

Lecanorsäure (Diorsellinsäure)



$\left.\begin{matrix} C_8H_5O''' \\ C_8H_5O''' \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$

Erythrin



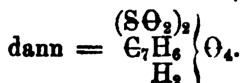
$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ (C_8H_5O''')_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_8$

Pikroerythrin



$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ C_8H_5O''' \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_6$.

Die von Hesse (7) erhaltene Orcinschwefelsäure wäre dann $= \left.\begin{matrix} (SO_2)_2 \\ C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.



(1) Zeitschr. Chem. 1865, 699; J. pr. Chem. XCVI, 271; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 52; Chem. Centr. 1866, 544. — (2) Jahresber. f. 1853, 536. — (3) Aus den Proc. of the royal soc. of Edinburgh V, 439 in Zeitschr. Chem. 1865, 534. — (4) Jahresber. f. 1863, 564. — (5) Bull. soc. chim. [2] III, 410; Zeitschr. Chem. 1865, 528; Chem. Centr. 1865, 1104. — (6) Jahresber. f. 1864, 549. — (7) Jahresber. f. 1861, 702.

Einer an die Untersuchung von Menschutkin (1) sich anschliefsenden Abhandlung von H. Lamparter (2) über die in der Valparaisoflechte *(Roccella fuciformis)* enthaltenen Flechtenstoffe entnehmen wir nur die neuen, die Mittheilung des erstgenannten Chemikers ergänzenden Beobachtungen. Das aus der Flechte am besten durch Behandlung mit *kalter* Kalkmilch, Fällen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren des abgepreſsten Niederschlags aus Alkohol zu gewinnende *Beta-erythrin*, $\bar{C}_{21}H_{24}\Theta_{10} + H_2\Theta$, schmilzt unter Kohlensäureentwickelung bei 115 bis 116° und verhält sich im Uebrigen in der von Menschutkin schon beschriebenen Weise. Eine andere Sorte der Valparaisoflechte (eine gröſsere, mehr ausgebildete Form der *Roccella fuciformis*) lieferte nach demselben Verfahren nur gewöhnliches, in Orcin und Pikroerythrin zerfallendes Erythrin. Als Ausdruck für die noch nicht sicher ermittelte Zusammensetzung des Erythrins schlägt Lamparter die Formel $\bar{C}_{20}H_{22}\Theta_{10}$ vor. Diese Formel entspricht einerseits der von Hesse (3) ausgeführten Analyse des Erythrins, andererseits stützt sie sich auf die Zersetzung dieses Körpers beim Kochen mit Barytwasser in Orcin, Erythrit und Kohlensäure, wobei entsprechend der Gleichung :



$$\bar{C}_{20}H_{22}\Theta_{10} + 4BaH\Theta = \bar{C}_4H_{10}\Theta_4 + 2\bar{C}_7H_8\Theta_2 + 2\bar{C}Ba_2\Theta_3$$

93,3 pC. (gef. 93,1 bis 93,8 pC.) kohlens. Baryt entstehen. — Das Orcin wird am einfachsten durch Destillation gereinigt. Es geht bei 286 bis 290° als farbloser Syrup über, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus heifsem Wasser schiefst dasselbe nun in regelmäfsigen Krystallen an. Das wasserfreie Orcin, $\bar{C}_7H_8\Theta_2$, schmilzt bei 86°, das aus Wasser krystallisirte, $\bar{C}_7H_8\Theta_2 + H_2\Theta$, bei 58°. Er-

Flechtenstoffe.

(1) Jahresber. f. 1864, 548. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 243; Zeitschr. Chem. 1865, 434; J. pr. Chem. XCVI, 268; Chem. Centr. 1865, 521; Bull. soc. chim. [2] V, 294. — (3) Jahresber. f. 1861, 699.

Flechtenstoffe.

wärmt man eine etwas concentrirte Lösung des Orcins mit einer gesättigten Kochsalzlösung, so scheidet sich ersteres beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln ab. *Tribromorcin*, $\text{G}_7H_5Br_3\Theta_2$, bildet sich leicht als fast farbloser krystallinischer Niederschlag beim Vermischen des Orcins mit Bromwasser. Es krystallisirt aus schwachem Weingeist in seideartigen, bei 103° schmelzenden Nadeln. Das von Stenhouse (1) gleichzeitig erhaltene braune Harz entsteht nur bei Anwendung von überschüssigem Brom. Versetzt man die wässerige Lösung nur bis zur beginnenden Trübung mit Bromwasser, so schiefst aus der verdampften Flüssigkeit *Monobromorcin*, $\text{G}_7H_7Br\Theta_2$, in gelblichen harten Krystallen des rhombischen Systems an. Es sublimirt schon unter 100°, schmilzt bei 135°, zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger in kaltem Wasser und giebt mit Bleiessig einen weifsen Niederschlag, aus welchem sich durch Schwefelwasserstoff das unveränderte Monobromorcin wieder abscheiden läfst. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird es unter Bildung eines braunen Harzes zersetzt. — Bei der Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf eine verdünntere Lösung von Erythrit (Erythroglucin) bildet sich fast nur Oxalsäure. Versetzt man aber die erwärmte concentrirte Lösung mit rauchender Salpetersäure, so bildet sich unter Gasentwickelung eine gummiartige Säure, die *Erythroglucinsäure*, deren Barytsalz, $\text{G}_4H_6Ba_2\Theta_5 + H_2\Theta$, aus der wässerigen Lösung als weifses amorphes, in Weingeist unlösliches Pulver gefällt wird. Das durch Fällung mit Bleiessig erhaltene, bei 160° getrocknete Bleisalz ist $\text{G}_4H_6Pb_2\Theta_5$. Die Erythroglucinsäure steht zum Erythrit in derselben Beziehung, wie die Glycerinsäure zum Glycerin (vgl. S. 508).

(1) Jahresber. f. 1847/48, 760.

Orcin.

V. de Luynes (1) hat Seine, theilweise schon in früheren Jahresberichten (2) erwähnten Untersuchungen über Orcin ausführlicher mitgetheilt. Er empfiehlt, das aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirte Orcin zur weiteren Reinigung durch Schmelzen zu entwässern und dann in Quantitäten von 20 bis 30 Grm. in einer tubulirten Retorte mit weitem Hals in einer Atmosphäre von Kohlensäure und bei nicht zu hoher Temperatur der Destillation zu unterwerfen. Man erhält so blendend weifse, oft 2 Centim. lange Nadeln von wasserfreiem Orcin, welche auch beim Umkrystallisiren als farbloses Hydrat anschiefsen. Gröfsere Mengen von Orcin kann man auch unter vermindertem Druck destilliren; das Product ist dann durch Krystallisation aus Wasser von mit übergegangenem Erythrit zu befreien. Erhitzt man das Orcin einige Zeit nahe auf seinen Siedepunkt, so bleibt es nach dem Erkalten einige Stunden lang zähe flüssig, bis es unter Wärmeentwickelung rasch erstarrt. Die Dampfdichte ist = 4,28 (gef. 4,20). Das Orcin verhält sich nicht wie ein Alkohol. Es löst sich in schmelzendem Kali ohne Veränderung, oxydirt sich nicht in Berührung mit Platinschwarz, wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen und entwickelt mit Jodphosphor zusammengeschmolzen Jodwasserstoff, unter Bildung eines in Alkalien löslichen Harzes. Mit kohlens. Alkalien zusammengeschmolzen entwickelt es lebhaft Kohlensäure und aus wässerigem kiesels. Kali fällt es gallertartige Kieselsäure. Die wässerige Orcinlösung löst Kalk- oder Barythydrat in beträchtlicher Menge auf; die Lösung wird durch

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 184; im Ausz. bezüglich des Diacetylorcins u. s. w. Compt. rend. LX, 920; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 72; Zeitschr. Chem. 1865, 399, 738; J. pr. Chem. XCVIII, 111; Chem. Centr. 1865, 769; bezüglich des Verhaltens gegen Ammoniak : Compt. rend. LX, 1033; Instit. 1865, 168; J. pr. Chem. XCVII, 187; Chem. Centr. 1865, 623; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 310. — (2) Jahresber. f. 1863, 502, 559; f. 1864, 550.

Orcin. Erhitzen, sowie durch Alkohol gefällt, die an der Luft leicht sich färbenden Niederschläge haben jedoch keine constante Zusammensetzung. In einer schwach angesäuerten Lösung von schwefels. Chinin oder Cinchonin erzeugt die concentrirte wässerige Lösung des Orcins eine ölartige, an trockener Luft fest werdende Fällung (vgl. S. 594). Beim Erwärmen absorbirt das wasserfreie Orcin unter Schmelzung eine reichliche Menge von Ammoniak. Aus einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von wasserhaltigem oder wasserfreiem Orcin in 3 bis 4 Th. Aether setzen sich beim Stehen grofse octaëdrische Krystalle von *Orcinammoniak*, $C_7H_8O_2$, NH_3, ab. Dasselbe ist nach raschem Trocknen im leeren Raum farb- und geruchlos, leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Aether; an der Luft färbt es sich unter Aufnahme von Wasser und Entwickelung von Ammoniak violett; durch trockenen Sauerstoff wird es nicht verändert. In rauchender Salpetersäure löst sich das Orcin mit brauner Farbe und Wasser scheidet dann eine harzartige Substanz ab. Läfst man aber die Dämpfe von Salpetersäure unter einer Glocke auf gepulvertes Orcin einwirken, so bildet sich ein amorphes rothes, nur sehr wenig in Wasser, aber in Alkohol und Aether lösliches Pulver. Dasselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure wie in Alkalien mit intensiv violetter Farbe und eben so färbt sich der hellrothe Rückstand der ätherischen Lösung in Berührung mit Ammoniakdämpfen sogleich violett. Aus der wässerigen Lösung wird dieser Farbstoff durch Kochsalz gefällt; Bleiessig sowie essigs. Thonerde geben bei Gegenwart von Ammoniak blaue Niederschläge und aus der Bleiverbindung läfst sich durch Schwefelwasserstoff eine farblose Substanz abscheiden, die an der Luft wieder in den ursprünglichen Farbstoff übergeht. Wolle und Seide werden damit lebhaft roth gefärbt. — Bei längerem Erhitzen des Orcins mit Eisessig auf 100° tritt keine Verbindung ein. Bringt man aber gepulvertes wasserfreies Orcin mit Chloracetyl in Berührung, so bildet

sich unter Entwickelung von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur *Diacetylorcin*, $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2$, welches nach dem Waschen mit Wasser, Mischen mit trockenem kohlens. Natron und Lösen in Aether beim Verdunsten des letzteren als ölartiger, unterhalb 25° in Nadeln krystallisirbarer Körper zurückbleibt. Es schmilzt bei 25°, bleibt noch längere Zeit selbst bei 0° flüssig und erstarrt dann plötzlich in Berührung mit einem Krystall. Es löst sich kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schmeckt fade süfslich, bewirkt auf Papier einen in der Wärme wieder verschwindenden Fleck, verdampft beim Erhitzen unter Rücklassung von wenig Kohle und zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien in Orcin und Essigsäure. Mit Chlorkalk färbt es sich vorübergehend roth und in einer Atmosphäre von Ammoniak geht es in Orcein und essigs. Ammoniak über. — *Dibutyrylorcin*, $C_{15}H_{20}O_4 = C_7H_6(C_4H_7O)_2O_2$, bildet sich durch Einwirkung von Chlorbutyryl auf geschmolzenes Orcin. Es ist farblos, flüssig, nicht krystallisirbar und verhält sich analog wie die Acetylverbindung. — *Dibenzoylorcin*, $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O)_2O_2$, krystallisirt in farb- und geruchlosen, süfs schmeckenden, harten Nadeln; es schmilzt bei 40°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Orcin und Benzoësäure. — *Trichlororcin*, $C_7H_5Cl_3O_2$, erhält man am besten durch allmäliges Vermischen einer heifsen Auflösung des Orcins in concentrirter Salzsäure mit chlors. Kali und Ausziehen des sich dabei abscheidenden schwarzen Harzes mit siedendem Wasser. Es krystallisirt nach der Behandlung mit Thierkohle in farblosen seideglänzenden Nadeln. — In einer wässerigen Orcinlösung lassen sich thierische Substanzen monatelang selbst im Sommer ohne eintretende Fäulnifs aufbewahren.

Orcin.

Phloroglucin.

Phloroglucin wird, nach H. Hlasiwetz (1), durch Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,5 bei 140° (auch bei Gegenwart von Phosphor) nicht reducirt; dagegen entsteht unter Wasserentziehung nach der Gleichung: $2\,C_6H_6O_3 - H_2O = C_{12}H_{10}O_5$ ein neuer Körper, welcher sich zum Phloroglucin wie ein Aether zu seinem Alkohol verhält. Salzsäure bewirkt dieselbe Umwandlung noch leichter:



Der neue Körper, $C_{12}H_{10}O_5 + 2\,H_2O$, bildet nach dem Auswaschen mit warmem Wasser und etwas Aether mikroscopische, fast geschmacklose Schuppen, welche sich nur wenig in heifsem Wasser oder in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Der Wassergehalt entweicht bei 120°. — Vermischt man eine nicht zu verdünnte wässerige Lösung von Phloroglucin mit einer solchen von schwefels. Chinin, die mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, so bilden sich lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_3 + C_6H_6O_3 + 3\,H_2O$ entsprechen. Diese leichte Verbindbarkeit mit Chinin theilt das Phloroglucin mit dem Orcin (2) und Resorcin (vgl. auch S. 592).

Holzfaser; Stärkmehl; Zucker; Glucoside u. s. w. Cellulose.

Nach P. Schützenberger (3) bilden sich die den zusammengesetzten Aethern analogen Verbindungen der

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 84; Zeitschr. Chem. 1865, 613; J. pr. Chem. XCVII, 154; Chem. Centr. 1865, 1028. — (2) Nach Malin's Analyse hat das in gleicher Weise entstehende schwefels. Orcin-Chinin die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_3 + C_7H_8O_2$. — (3) Compt. rend. LXI, 485; Bull. soc. chim. [2] V, 290; Zeitschr. Chem. 1866, 16; Chem. Centr. 1865, 1036; J. pr. Chem. XCVII, 250; J. pharm. [4] II, 376.

Cellulose, des Stärkmehls, Zuckers u. s. w. mit Essigsäure weit leichter und rascher bei Anwendung von Essigsäureanhydrid, als auf dem von Berthelot benutzten Wege der längeren Erhitzung mit dem Säurehydrat. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids beginnt meist schon bei dem Siedepunkt (138 bis 140°) desselben, und setzt sich, einmal eingeleitet, ohne weitere Erwärmung von selbst unter lebhaftem Sieden fort, indem neben Essigsäurehydrat nur die neue Verbindung entsteht. Cellulose wird erst bei 160° zu einem Syrup gelöst; die gebildete Essigsäure-Cellulose ist weiſs, fest, amorph, unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Essigsäurehydrat und unter Rückbildung von Cellulose leicht durch Alkalien zersetzbar. Stärkmehl liefert zwei Verbindungen, von denen die eine in Wasser unlöslich, aber in Alkohol und Essigsäure löslich, die andere, bitterschmeckende, in Wasser und in Alkohol löslich ist; beide liefern durch Kali zersetzt Dextrin und essigs. Salz. Rohrzucker, Glucose, Lactose, Mannit, Dulcit liefern feste oder klebrige Körper von bitterem Geschmack; Glucoside verhalten sich ähnlich gegen Essigsäureanhydrid. Cellulose.

Ch. Blondeau (1) kommt jetzt in einer weiteren Mittheilung über die Schieſsbaumwolle (2) zu der Ansicht, daſs dieselbe eine wasserfreie Säure von der Formel $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5$ sei. Durch Vereinigung mit Ammoniak sollen daraus successiv die beständigeren Verbindungen $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_4(NO_4)(NH_2)$, $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_3(NO_4)_2(NH_2)_2$ und $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5$ hervorgehen, von welchen die letztere *Nitrocellulopentamid* genannt wird. Die erste dieser Verbindungen entsteht bei vierstündiger Einwirkung von Ammoniakgas auf Schieſsbaumwolle; sie ist noch explosiv, aber unveränderlich bei gewöhnlicher Temperatur wie bei Schieſsbaumwolle.

(1) Compt. rend. LXI, 878; Instit. 1865, 299; J. pr. Chem. XCVI, 64; Chem. Centr. 1865, 997; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 147. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 569 ff.

Schiefsbaumwolle. 100°; das Pentamid bildet mit Salzsäure eine gleichfalls noch explosive Verbindung, $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5(HCl)_5$, welche durch halbstündiges Sieden von Schiefsbaumwolle mit einer concentrirten Lösung von Salmiak sich bilden und bei der Explosion in Kohlenoxyd, Wasser, Cyan, Salmiak, Stickgas, Salzsäure und Wasserstoff zerfallen soll. — J. Spiller (1) fand, mit Bezug auf die vorstehenden Angaben Blondeau's, dafs die Schiefsbaumwolle beim vorsichtigen Erwärmen mit tropfenweise zugefügtem wässerigem Ammoniak in einem langhalsigen Kolben auf 40 bis 50° in eine Anfangs gelbe, dann rothbraune, brüchige, aber noch faserige Masse übergeht, deren explosive Eigenschaften nicht wesentlich verringert sind. Beim Kochen der Schiefsbaumwolle mit Salmiak verändert dieselbe dagegen weder ihr Gewicht, noch ihre Eigenschaften; die Blondeau'sche Verbindung des sogenannten Pentamids mit Salzsäure bildet sich auf diesem Wege nicht. Das gelbe Product der Einwirkung von Ammoniak auf die Schiefsbaumwolle ist nur wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Holzgeist, sowie in einer Mischung von Aether und Alkohol. Die Lösungen sind aber gefärbt und hinterlassen ein undurchsichtiges, leicht zerreibliches Häutchen.

Stärkmehl. A. Trécul (2) hat Beobachtungen angestellt über das Vorkommen und Verhalten von Stärkmehl oder einer stärkmehlartigen Substanz in den Milchsaftgefäfsen verschiedener *Apocyneen*; und ebenso van Tieghem (3) über die in den *Florideen* und *Corallineen* enthaltenen Stärkekörner.

Nach Payen (4) quillt Stärkmehl in einer gesättigten Lösung von Brom- oder Jodkalium zu einer kleisterartigen

(1) Chem. News XII, 296; Bull. soc. chim. [2] V, 227; Chem. Centr. 1866, 45. — (2) Compt. rend. LXI, 156. — (3) Compt. rend. LXI, 804. — (4) Compt. rend. LXI, 512 und in der S. 162 angeführten Abhandlung.

Masse von dem 25- oder 30fachen Volum auf, welche sich in Wasser unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge von Membranen löst; Jodwasser fällt aus der Lösung Jodstärke in Flocken. Da Cellulose von Brom- und Jodkalium nicht angegriffen wird, so hält Payen diese Salze zur Erkennung der Stärke in Pflanzengeweben und zu ihrer Abscheidung für geeignet. Verdünntere Lösungen wirken schwächer, und eine solche, die auf 1 Vol. der gesättigten 3,5 Vol. Wasser enthält, überhaupt nicht mehr. Chlorkalium und -natrium zeigen diese quellende Wirkung nicht. — Jodstärke, die aus ihrer wässerigen Lösung durch Chlorkalium gefällt und dann durch wenig Ammoniak entfärbt wurde, hat schon nach einer Stunde das Vermögen verloren, sich auf Zusatz von Essigsäure wieder zu färben; durch Chlornatrium gefällt bewahrt sie diese Eigenschaft länger. Payen hat auch Beobachtungen über das Verhalten der in der Siedehitze entfärbten Jodstärke beim Erkalten mitgetheilt, welche dem bereits Bekannten (1) nichts Neues hinzufügen. Stärkmehl.

Payen (2) hat ferner die Angabe von Musculus (3), dafs die Diastase auf Dextrin gar nicht einwirke und dafs bei ihrer Einwirkung auf Stärkmehl auf je 1 Aeq. Zucker 2 Aeq. Dextrin gebildet würden, einer erneuten experimentellen Prüfung unterworfen, und kommt zu dem Resultat : die Diastase wandelt das Dextrin allerdings in Zucker um, der entstandene Zucker setzt aber dieser Wirkung eine Grenze, und sie tritt von Neuem und fast vollständig ein, wenn der Zucker, wie diefs bei der alkoholischen Gährung stattfindet, entfernt wird. Unter günstigen Umständen läfst sich durch Einwirkung von Diastase auf Stärkmehl ein Product erhalten, welches selbst mehr

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 715 ff. — (2) Ann. ch. phys. [4] IV, 286; Bull. soc. chim. [2] III, 470; J. pharm. [4] I, 368; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 69; Chem. Centr. 1865, 845; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 221. — (3) Jahresber. f. 1860, 502.

als 50 pC. Zucker enthält. — Musculus (1) beharrt bei Seiner Ansicht von der Unveränderlichkeit des reinen Dextrins durch Diastase, und sucht darzuthun, dafs die von Payen beobachtete Zuckerbildung einem Gehalt des Dextrins an stärkmehlartiger Substanz zuzuschreiben sei.

Pflanzenschleim. A. B. Frank (2) kommt durch eine vergleichende Untersuchung des mikroscopischen wie chemischen Verhaltens verschiedener Pflanzenschleime (des Traganth-, Leinsamen-, Flohsamen-, Quittensamen-, Eibischwurzel- und Salepschleims) zu dem Resultat, dafs die abweichenden Eigenschaften der einzelnen Pflanzenschleime nicht einem Gehalt derselben an Aschenbestandtheilen zuzuschreiben seien. Sie können in der Pflanze in löslicher wie in unlöslicher Modification vorkommen, und manche liefern, wie Gummi, mit Salpetersäure Schleimsäure und färben sich mit Jod und Schwefelsäure nicht blau, während andere durch ihre Unlöslichkeit in Wasser wie durch ihre organisirte zellige Form dem Stärkmehl oder der Cellulose nahe stehen.

Zucker. J. de Vrij (3) macht darauf aufmerksam, dafs der Saft der Aren-Palme (*Arenga saccharifera*), welcher im Inneren von Java von den Eingeborenen zur Gewinnung von Zucker benutzt wird, im frischen unveränderten Zustande nur Rohrzucker neben einer stickstoffhaltigen Substanz enthält, welche die Umwandlung eines Theils des Rohrzuckers in Traubenzucker bedingt. Er ist der Ansicht, dafs der leicht in grofser Menge zu gewinnende Palmzucker der eigentliche „Zucker der Zukunft" sei, sofern die in Europa mit Runkelrüben oder in tropischeren Klimaten mit Zuckerrohr bebauten Flächen im Laufe der

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 177; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 1163; Zeitschr. Chem. 1865, 740; J. pharm. [4] II, 458. — (2) J. pr. Chem. XCV, 479; Chem. Centr. 1865, 902. — (3) J. pharm. [4] I, 270; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 228.

Zeit wieder zur Cultur von Cerealien und Futtergewächsen verwendet werden würden. Zucker.

E. Boivin und D. Loiseau (1) haben die im Jahresber. f. 1864, 572 bei Gelegenheit des von Pelouze erstatteten Berichts erwähnte Abhandlung über die Verbindungen des Rohrzuckers mit Bleioxyd und Kalk veröffentlicht. Sie betrachten darin den Rohrzucker mit der Formel $C_{12}H_8O_8 + 3HO$ als eine dreibasische Säure (*acide sucrique*), in welcher die Wasseräquivalente ganz oder theilweise durch Metalloxyde vertretbar sind. Ein dreibasisches Bleisaccharat von der Formel $C_{12}H_8O_8, 3PbO$ erhält man beim Vermischen einer mit neutralem essigs. Bleioxyd versetzten Zuckerlösung mit Kali oder Natron in der Kälte wie in der Wärme. Der weiße, in einem Ueberschuß eines jeden der drei angewendeten Körper lösliche Niederschlag wird rasch ausgewaschen und im leeren Raum getrocknet, worauf er bei 120° nichts mehr an Gewicht verliert. Er ist unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in siedendem Wasser, aber sehr leicht löslich in Zuckerwasser. Beim Stehen setzt diese letztere Lösung den ganzen Bleigehalt als krystallisirtes zweibasisches Bleisaccharat ab, entsprechend der Gleichung :



$$2(C_{12}H_8O_8, 3PbO) + C_{12}H_8O_8, 3HO = 3(C_{12}H_8O_8, HO, 2PbO).$$

An dieser Unlöslichkeit in kaltem Zuckerwasser läßt sich das zweibasische Bleisaccharat leicht von dem dreibasischen unterscheiden. Das dreibasische Bleisaccharat entsteht auch : beim Eingießen einer Lösung von Zuckerkalk in eine siedende Bleizuckerlösung, oder beim Vermischen von ammoniakalischem essigs. Bleioxyd mit Zuckerwasser, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet; oder durch Einwirkung von Zuckerwasser auf sechsfach-basisches essigs. Bleioxyd, oder endlich durch Eingießen einer concentrirten

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 203; im Ausz. Compt. rend. LX, 164, 454; Bull. soc. chim. [2] III, 390; Zeitschr. Chem. 1865, 515; J. pr. Chem. XCIV, 488.

Zucker. Lösung von Bleioxyd in Zuckerwasser in starken heifsen Alkohol. — Vermischt man eine Lösung von Zuckerkalk mit Alkohol, so bildet sich ein Niederschlag, der nach dem Waschen mit schwachem Weingeist, zuletzt mit kohlensäurefreiem Wasser (bei einem Gehalt von 24,6 pC. Kalk) der Formel $C_{12}H_8O_8$, HO, 2(CaO, HO) entspricht. Das nämliche Kalksaccharat entsteht auch, wenn man feinzerriebenes Kalkhydrat in einer verschlossenen Flasche mit Zuckerwasser schüttelt und die abfiltrirte Flüssigkeit in Eiswasser abkühlt. Der nach einiger Zeit (und namentlich dann, wenn die Lösung Kalk und Zucker annähernd im Verhältnifs der Formel enthält) sich bildende Niederschlag wird durch Schütteln mit wiederholt erneuertem kaltem Wasser bei Luftabschlufs gewaschen. Er löst sich nur wenig in kaltem Wasser (in etwa 33 Th.), aber sehr leicht in Zuckerwasser und auch in der Mutterlauge, wenn dieselbe nicht mehr die niedrige Temperatur hat. Erhitzt man die Lösung des Zuckerkalks, so trübt sie sich um so leichter, je reicher an Kalk sie ist, indem das dreibasische Kalksaccharat $C_{12}H_8O_8$, 3(CaO, HO) niederfällt, während Zucker in Lösung geht, nach der Gleichung (1):



$$3[C_{12}H_8O_8, HO, 2(CaO, HO)] = 2[C_{12}H_8O_8, 3(CaO, HO)] + C_{12}H_8O_8, 3HO.$$

H. Bodenbender (2) ermittelte die Löslichkeit mehrerer Metalloxyde in auch freien Rohrzucker enthaltenden Lösungen von Kalksaccharat. Die nachstehenden Zahlen drücken (in Grm.) die Gewichte der genannten Metalloxyde aus, welche von 1 Liter Kalksaccharatlösung (A. 418,6 Grm. Zucker und 34,3 Grm. Kalk; B. 296,5 Grm. Zucker und 24,2 Grm. Kalk; C. 174,4 Grm. Zucker und 14,1 Grm. Kalk enthaltend) aufgenommen wurden:

	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Cr_2O_3	CoO	NiO	ZnO	CdO	CuO
A.	0,30	1,35	6,26	0,50	1,07	1,56	0,29	—	0,22	10,26
B.	0,24	0,32	4,71	0,37	0,56	1,00	—	—	—	5,68
C.	0,22	0,19	3,08	0,32	0,20	0,29	—	0,24	0,48	3,47.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 572. — (2) Aus der Zeitschr. für Rübenindustrie 1865, 851, 860 in Zeitschr. Chem. 1866, 124.

Auch Zinnoxydul, Antimonoxyd und Wismuthoxyd sind in dem Kalksaccharat etwas löslich. Alle diese Lösungen trocknen über Schwefelsäure zu amorphen zerreiblichen Massen ein, die sich in Wasser wieder klar auflösen. Im concentrirten Zustand setzen die Lösungen nur sehr langsam, im verdünnten rascher, kohlens. Kalk und gleichzeitig die Metalloxyde ab; eben so werden die letzteren neben dem Kalksaccharat durch Alkohol ausgefällt. — Bezüglich des Einflusses der alkalischen Erden auf das Rotationsvermögen des Rohrzuckers giebt Bodenbender (1) an, daſs Kalk, Strontian und Baryt den Polarisationseffect derselben Zuckermenge aufheben, wenn sie im Verhältniſs der Aequivalentgewichte mit dem Zucker verbunden sind. Zucker.

Rohrzucker färbt sich, nach J. Nicklès (2), beim Erhitzen mit Chlorkohlenstoff, $\mathrm{CCl_4}$, auf 100° nach und nach dunkelbraun oder schwarz, während der Traubenzucker unter denselben Umständen seine Farbe behält. Weinsäure wird beim Erhitzen mit Chlorkohlenstoff ebenfalls nicht verändert; ein trockenes Gemenge von Weinsäure, Traubenzucker und Chlorkohlenstoff bräunt sich aber bei 100° unter starkem Aufschäumen und die Röhre enthält dann freies Chlor.

Daubrawa (3) hat eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Zuckerarten gegen Hefe, Schwefelsäure, kohlens. Alkalien und Kalk beschrieben. Bezüglich der Resultate verweisen wir auf die Abhandlung.

Berthelot (4) kommt bei Betrachtungen über die Wärmeentwickelung, welche die alkoholische Gährung des Gährung und Fäulniſs.

(1) Zeitschr. Chem. 1866, 222. — (2) Compt. rend. LXI, 1053; Instit. 1865, 396; J. pharm. [4] III, 119; Zeitschr. Chem. 1866, 96; J. pr. Chem. XCVII, 489; Dingl. pol. J. CLXXIX, 315; Chem. Centr. 1866, 527. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 182; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 765. — (4) Compt. rend. LX, 29; Instit. 1865, 12; J. pharm. [4] I, 137; Chem. Centr. 1865, 425.

Gährung und Fäulnifs. Zuckers begleitet, zu dem Ergebnifs, dafs von den verschiedenen möglichen Bildungsweisen des Zuckers (1) im Pflanzenkörper ($C_{12} + H_{12}O_{12}$; $3\,C_2O_4 + 3\,C_2H_4$; $2\,C_2O_4 + 2\,C_4H_6O_2$; $6\,C_2O_2 + 6\,H_2$; $6\,C_2H_2O_4 + 6\,H_2 - 6\,H_2O_2$) diejenige aus Kohlenoxyd und Wasserstoff die gröfste Wahrscheinlichkeit hat, und dafs demnach bei der alkoholischen Gährung in Folge einer inneren Umsetzung eine wirkliche Verbrennung unter Bildung von Kohlensäure stattfindet. Die Wärmemenge, welche bei derselben frei wird, beträgt ungefähr $^2/_5$ derjenigen, welche sich bei der Bildung von ebensoviel Kohlensäure aus freiem Kohlenstoff und Sauerstoff entwickelt. Berthelot berechnet die Verbrennungswärme des Zuckers = 726 Calorieen (2). Im umgekehrten Sinne giebt diese Zahl das Mafs für die Arbeit, welche das Sonnenlicht bei der Zersetzung von Kohlensäure und Wasser zur Bildung von Zucker leistet. Der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Zuckers und der des Alkohols (642 Calorieen) (3) = 84 Calorieen ist der annähernde Ausdruck für die Gröfse der Arbeit, welche erforderlich wäre, die Producte der alkoholischen Gährung wieder zu Traubenzucker zu vereinigen.

Hefe. H. Hoffmann (4) ist es bei fortgesetzten Studien über den Ursprung der Hefe (5) gelungen, die Abstammung derselben mit Sicherheit festzustellen. Bei Ausschlufs fremder Keime cultivirte Bierhefe entwickelt sich zu *Penicillium glaucum*; Bäckerhefe (wie sie von den

(1) Berthelot legt diesen Entwickelungen die Formel ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und das Moleculargewicht (180) des Traubenzuckers zu Grunde. — (2) Wenn 1 Caloriee (= 1000 gewöhnl. Wärme-Einheiten) die Wärmemenge bezeichnet, welche nöthig ist um 1 Kilogrm. Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. — (3) Die Verbrennungswärme des Alkohols berechnet Berthelot aus den Angaben von Dulong, Andrews, und Favre und Silbermann im Mittel für 1 Grm. = 6981 W.-E., für das Molecül (46 Grm.) demnach = 321126 W.-E. — (4) Compt. rend. LX, 633; J. pharm. [4] I, 429; Dingl. pol. J. CLXXVII, 241. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 109, 512; f. 1864, 577.

Branntweinbrennern im fast trockenen Zustand bezogen wird) gewöhnlich zu *Mucor racemosus*, manchmal auch theilweise zu *Penicillium*. Es läfst sich diefs nach Seiner Angabe leicht in der Weise constatiren, dafs man ein Stückchen Kartoffel (aus dem Innern eines Knollens) oder Brodkrume in eine weite, zur Hälfte mit Wasser gefüllte und mit einem Kork locker zu verschliefsende Probirröhre bringt, das Wasser während einer Viertelstunde im Sieden unterhält, dasselbe hierauf aus der horizontal gelegten Röhre ausfliefsen läfst und mit einer Nadel eine Spur von Hefe auf einen bestimmten Punkt der Kartoffel streicht. Nach etwa 8 Tagen finden sich die Pilze im vollständig entwickelten und fruchttragenden Zustand genau an der Stelle, an welcher die Hefe deponirt wurde. Hoffmann hat sich davon überzeugt, dafs die so erhaltenen Pilzsporen in abgekochtem Honigwasser eine schwache, aber vollkommen normale Gährung hervorrufen (1). Hefe.

(1) Wir machen hier noch die folgenden, auf spontane Zeugung (Heterogenie) bezüglichen Veröffentlichungen namhaft. A. Trécul hat (Compt. rend. LXI, 156, 432; Instit. 1865, 290) in einzelnen Theilen, besonders in den Latexgefäfsen faulender Pflanzen die Bildung kugeliger, cylindrischer oder spindelförmiger stärkmehlhaltiger Körperchen beobachtet, welche Er für neue Kryptogamengattungen (*Amylobacter*, *Urocephalum*, *Clostridium*) erklärt und folglich als Beleg für die spontane Zeugung betrachtet. — Balard (Ann. ch. phys. [4] IV, 353; Compt. rend. LX, 384; im Ausz. J. pharm. [4] II, 45) hat als Berichterstatter einer Commission der französischen Academie, vor welcher Pasteur Seine auf die Heterogenie bezüglichen Versuche (Jahresber. f. 1861, 159; vgl. auch Jahresber. f. 1864, 580) wiederholte, die Richtigkeit der von Demselben beobachteten, von Pouchet, Jolly und Musset bestrittenen Thatsachen bestätigt. — P. Meunier (Compt. rend. LXI, 377, 449, 1060; LXII, 168; Instit. 1865, 273, 289, 394; Instit. 1866, 26) ist dagegen bei einer Reihe von Versuchen, welche Er zum Theil genau in der von Pasteur vorgeschriebenen Weise, zum Theil mit Modificationen, die nach Seiner Ansicht die Sicherheit des Resultates nicht beeinträchtigen, mit verschiedenen Substanzen (Fleisch und Bohnen in Flufswasser; Mannit; Galle; Harn; Fleischbrühe) ausgeführt hat, zu Ergebnissen gekommen, welche von denen Pasteur's in allen Punkten

Hefe. Béchamp (1) hat untersucht, bis zu welchem Grade

abweichen. Ob sich in einer vorläufig zum Sieden erhitzten Lösung organischer Substanzen auch bei völligem Abschlufs des atmosphärischen Staubes niedere Organismen entwickeln, hängt nach Meunier wesentlich von der Natur der organischen Substanz, aufserdem aber wahrscheinlich von verschiedenen nicht bekannten Bedingungen ab. Lösungen von Mannit mit phosphors. und salpeters. Ammoniak erhielten sich z. B. unverändert, eben so Ochsengalle; zwei Proben Fleischbrühe lieferten Bacterien, die dritte blieb steril; zwei Proben menschlichen Harns gaben ebenfalls Bacterien, die dritte eine Vegetation von *Aspergillus*. Meunier glaubt dabei beobachtet zu haben, dafs mit der Dauer des vorläufigen Erhitzens die Fruchtbarkeit der Flüssigkeiten steigt, und dafs die nur wenige Minuten erhitzten gewöhnlich unfruchtbar bleiben. Er kommt zu dem Schlufs, dafs in Seinen Versuchen die Organismen entweder durch spontane Zeugung entstanden sind, oder dafs sie aus der Luft stammten und durch die Biegungen des Kolbenhalses nicht zurückgehalten wurden, oder dafs sie in der Flüssigkeit schon enthalten waren und durch die Siedehitze nicht getödtet wurden. Pasteur's Versuche verlieren daher für Ihn alle Beweiskraft. Um die Heterogenie sicher zu widerlegen, hält Er es überdiefs für nothwendig, nachzuweisen, dafs die in der Luft enthaltenen Keime nicht selbst durch spontane Zeugung entstanden sind. — Pasteur (Compt. rend. LXI, 1091; Instit. 1866, 2) hat auf Meunier's Polemik bis jetzt nur eine gelegentliche und vorläufige Erwiederung abgegeben. — G. Child (Lond. R. Soc. Proc. XIII, 313; XIV, 178; Sill. Am. J. [2] XLI, 381), welcher ebenfalls Versuche über die Erzeugung von Organismen in ausgekochten Infusionen von Heu, Mehl, Erbsenmehl u. a. Substanzen, die in ausgeglühter Luft erkalteten, so wie in Milch und in Wasser mit Fleisch, die in verschiedenen Gasen erhitzt waren, veröffentlicht hat, beobachtete in einigen Fällen die Bildung von Bacterien, in anderen nicht, ohne entscheidende Resultate zu erhalten. Er betrachtet es als möglich, dafs die niedersten Organismen durch die Siedehitze nicht getödtet werden. Die Erkennung der Bacterien gelang Ihm übrigens nur mittelst sehr starker (1700facher linearer) Vergröfserung; die von Pasteur benutzte 350fache ist nach Seiner Ansicht durchaus ungenügend. — J. D. Dana (Sill. Am. J. [2] XLI, 389) schliefst aus verschiedenen Beobachtungen über die Fähigkeit der Pilzsporen, in der Temperatur des siedenden Wassers ihre Keimfähigkeit zu bewahren, dafs das Erhitzen wässeriger Flüssigkeiten bis zum Sieden keine Sicherheit für die Tödtung aller Keime bietet. Er hält überdiefs die von den Heterogenisten versuchte Methode der Beweisführung (niedere Organismen aus todten höheren oder deren Säften zu erzeugen) für verfehlt; die ursprüngliche Erzeugung könne nicht auf diesem Wege stattgefunden haben. — (1) Compt. rend. LXI, 689; Instit. 1865, 337; Bull. soc.

die ohne Zufuhr von Nahrung in Wasser vegetirende Hefe sich erschöpfen kann, ohne ihre Wirkung auf Zuckerlösung einzubüſsen. 280 Grm. frischer Hefe (48,2 Grm. der bei 100° getrockneten entsprechend) gaben bei dem Abwaschen mit Wasser an dieses nur 0,095 Grm. Phosphorsäure ab, bei der nachherigen, achtmal wiederholten 24 stündigen Digestion (im Kohlensäurestrom bei 20 bis 30°) mit je 1600 CC. ausgekochten und im Kohlensäurestrom erkalteten Wassers, dem einige Tropfen Kreosot zugesetzt waren, successiv : Hefe.

1	2	3	4	5	6	7	8	
0,056	0,073	0,074	0,076	0,346	0,444	0,371	0,190	Grm.

im Ganzen 1,630 Grm., 3,38 pC. der trockenen Hefe entsprechend, also etwa ³/₄ der Gesammtmenge an Phosphorsäure, welche die Asche der Hefe enthält. Der Austritt der Phosphorsäure (und anderer Substanzen) findet, wie aus diesen Zahlen hervorgeht, im Anfang langsam statt, so lange die Hefe noch kräftiger ist, später aber, in dem Maſse, wie dieselbe ihre eigene Substanz zur Ernährung consumirt, in steigender Menge. Nach der Extraction, welche bei völligem Luftabschluſs weder von Fäulniſserscheinungen, noch von der Erzeugung von Organismen begleitet ist, bleibt die Hefe in der Form kaum sichtbarer farbloser zusammengeschrumpfter Membranen zurück, welche aber die Fähigkeit, in Berührung mit Rohrzucker Zymase [das Ferment, welches die Inversion des Rohrzuckers bewirkt (1)] zu bilden und die alkoholische Gährung einzuleiten (letztere allerdings in etwas abnormer Weise und unter Bildung von Mannit) noch immer besitzen. — Béchamp war bei der Anstellung dieses Versuchs von dem Gedanken ausgegangen, daſs die Hefe ihren Charakter als Ferment bewahrt, so lange die Zellenmembran vor-

chim. [2] V, 396; Chem. News XII, 267; Zeitschr. Chem. 1865, 730; Dingl. pol. J. CLXXXI, 148. — (1) Jahresber. f. 1864, 574.

handen und nicht getödtet ist. Er sieht in dem beobachteten Verhalten den Beweis dafür, dafs ihre Wirksamkeit in der That nicht auf einem katalytischen Vorgang, sondern auf der Lebensthätigkeit der Zellen beruht und von deren Ernährungsprocefs unzertrennlich ist.

Antiseptische Wirkung verschiedener Stoffe.

Nach Béchamp (1) reichen 1 bis 2 Tropfen Kreosot auf 100 CC. einer Flüssigkeit hin, die Entwickelung von Pilzsporen und Infusorienkeimen zu hindern, ohne die Wirkung der Fermente zu beeinträchtigen; zur Tödtung der bereits ausgebildeten Organismen sind bedeutend gröfsere Mengen erforderlich. Benzol besitzt nach B. Naunyn (2) ebenfalls gährungswidrige Eigenschaften. Zwanzig Tropfen desselben genügen, um eine 1 procentige Traubenzuckerlösung (wieviel?) gegen die Einwirkung der Hefe zu schützen. Bei längerem Contact mit der benzolhaltigen Flüssigkeit vereinigt sich der Inhalt der Hefenzellen zu granulirten Klümpchen; häufig fallen dieselben in eine körnige Masse zusammen. — Pienkowsky (3) theilt die Resultate von Versuchen mit, welche Er über die antiseptische Wirkung einer gröfseren Anzahl von Salzen und einiger Säuren angestellt hat. Rohes Fleisch (50 Grm.), welches mit 10 Grm. der nachstehenden Verbindung imprägnirt worden war, erlitt im Keller im Laufe eines Monats weder eine putride Veränderung, noch bedeckte es sich mit Infusorien oder Mycodermen : essigs. Kali, -Natron, -Ammoniak, -Baryt, -Kalk, -Bleioxyd, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Zinnchlorid, salpeters. Anilin, Phenol, Essigsäure, Chlorkupfer, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, zweifach-chroms. Kali, Chlormangan, Chlorzink, schwefels. Zinkoxyd, schwefels. Eisenoxydul, schwefligs. Kali und salpeters. Blei. Nach sechs Monaten zeigte sich jedoch von Infusorien und Mycoder-

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 248. — (2) Aus Du Bois-Reichert's Archiv 1865, 636 in Zeitschr. Chem. 1866, 122. — (3) Instit. 1865, 366.

Antiseptische Wirkung verschiedener Stoffe.

men begleitete oberflächliche Zersetzung, mit Ausnahme der Proben, welche mit folgenden 11 Substanzen getränkt waren : essigs. Ammoniak, essigs. Baryt, Chlorcalcium, Chlorkupfer, Chlorquecksilber, schwefels. Kupfer, essigs. Blei, salpeters. Anilin, Phenol, Essigsäure und zweifachchroms. Kali. — Das mit essigs. Natron getränkte Fleisch behielt seinen angenehmen Geruch und war leicht zu trocknen, so wie auch leichter als das mit Kochsalz gesalzene wieder zu entsalzen. Natron- und Kalialaun, schwefels. Thonerde, phosphors. Natron, salpeters. Strontian und -Baryt, oxals. Ammoniak und -Natron, Chlorbaryum, schwefligs. und unterschwefligs. Natron, salpeters. Ammoniak, chlors. Kali, schwefels. Natron, -Kali, -Magnesia und -Ammoniak, essigs. Manganoxydul und arsenige Säure erwiesen sich als nicht antiseptisch, sofern das Fleisch schon nach acht Tagen in putride Zersetzung überging und sich mit Schimmelbildungen oder Infusorien bedeckte. — Eine Lösung von freier Ameisensäure oder von einem ameisens. Salz läfst sich, nach F. V. Jodin (1), 6 Monate lang aufbewahren, ohne dafs darin mycodermische Bildungen auftreten. Enthält die Lösung neben dem ameisens. Salz auch Zucker, so entwickeln sich sehr leicht Pilze, indem stets ein Theil der Ameisensäure dabei verschwindet; die Gegenwart von freier Ameisensäure, selbst von nur 0,1 pC., ist dagegen ein Hindernifs, während in Lösungen, welche 0,5 bis 0,6 pC. Salzsäure enthalten, die Pilze sich, wenn auch langsamer als in neutralen Flüssigkeiten, noch entwickeln. Die Ameisensäure ist in dieser Beziehung für eine Zuckerlösung selbst wirksamer als Phenylsäure; Fleisch erhält sich dagegen länger in phenylsäurehaltigem als in ameisensäurehaltigem Wasser und in letzterem wieder länger als in reinem. In der mit Ameisensäure ange-

(1) Compt rend. LXI, 1179; Bull. soc. chim. [2] V, 450; Zeitschr. Chem. 1866, 95; Chem. Centr. 1866, 189.

säuerten Flüssigkeit bedeckte sich das Fleisch mit einer dicken mycodermischen Schicht.

Salicin. O. Schmidt (1) widerlegt die Angabe von Phipson (2), dafs aus einer alkoholischen Lösung von Salicin und Benzoësäure Populin krystallisire. Erhitzt man Salicin und Benzoësäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren, so entsteht ein gelblicher harzartiger Körper und eine Eisenchlorid blau färbende Lösung. Der Schmelzpunkt des Salicins liegt bei 198°. — Eine Lösung von Salicin in 20 Th. Wasser erstarrt, nach Schmidt (3), bei allmäligem Zusatz von Brom (bis die Flüssigkeit gelb bleibt) zu einem Brei von *Monobromsalicin*, $Ɵ_{13}H_{17}BrƟ_7 + 2 H_2Ɵ$, welches nach der Entfernung eines harzartigen Körpers durch Aether, aus Wasser in langen, vierseitigen Prismen krystallisirt. Es schmeckt bitter, wie das Salicin, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, verliert bei 110° das Krystallwasser, schmilzt bei 160° und zersetzt sich bei etwa 200°. Durch Emulsin wird das Bromsalicin schwieriger als das Salicin zersetzt; das neben Traubenzucker hierbei entstehende Bromsaligenin bläut Eisenchlorid, wie das Saligenin. Säuren scheiden aus dem Bromsalicin gebromtes Saliretin ab; die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt. — Behandelt man Monobromsalicin in der Wärme mit Brom oder vermischt man eine Lösung von Salicin in 4 Th. Wasser bei etwa 60° mit einem Ueberschufs von Brom, so setzt sich aus der rothen Flüssigkeit nach einiger Zeit ein röthlichgelbes, nach der Behandlung mit Aether weifses stärkmehlartiges Pulver ab, dessen Analyse einen Bromgehalt von 25,28 pC. ergab.

Santonin. Das schon im Jahresber. f. 1864, 594 erwähnte, durch längere Einwirkung des Lichts auf eine alkoholische Lösung von Santonin entstehende *Photosantonin* (Photosantoninsäure)

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 28; Zeitschr. Chem. 1865, 320; Chem. Centr. 1865, 336; Bull. soc. chim. [2] V, 287. — (2) Jahresber. f. 1862, 488. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 81; Zeitschr. Chem. 1865, 516.

Santonin.

erhält man, nach einer weiteren Mittheilung von F. Sestini (1), im reinen Zustande durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit 15 Vol. Wasser. Nach einigen Tagen erstarren die abgeschiedenen Oeltropfen zu weifsen Krystallblättchen, die (nach vorheriger Entfernung einer färbenden harzartigen Substanz mittelst einer kalten Lösung von ätzendem Kali) durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen sind. Das reine Photosantonin bildet farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende quadratische Blättchen, die nicht auf das polarisirte Licht wirken. Es schmilzt bei 64 bis 65° zu einem farblosen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrenden Liquidum. Es ist nicht in kaltem Wasser, nur wenig in heifsem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich; es siedet bei 305° und färbt sich bei sehr langem Erhitzen an der Luft auf 100° gelb, indem es theilweise in eine amorphe, gelbe, in Alkalien leicht lösliche Substanz übergeht. In Berührung mit concentrirter Salpetersäure verwandelt sich das Photosantonin in klare flüssige Tropfen, die beim Verdünnen der Säure mit Wasser wieder krystallinisch erstarren. Die erneute Analyse führte zu Zahlen, welche der nicht weiter controlirten Formel $C_{23}H_{34}O_6$ entsprechen.

O. Schmidt (2) überzeugte sich, dafs die Angabe von Kosmann (3), es bilde sich beim Kochen von Santonin mit verdünnter Schwefelsäure Zucker, unrichtig ist. Beim längeren Kochen verwandelt sich das Santonin, wahrscheinlich durch Wasserentziehung, in eine harzartige Masse, welche aus Alkohol wieder mit den unveränderten Eigenschaften des Santonins krystallisirt. Auch spricht die Sublimirbarkeit des Santonins nicht dafür, dafs es ein

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 271; Zeitschr. Chem. 1865, 418; Chem. Centr. 1865, 1097; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 62; Chem. News XII, 61. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 26; Zeitschr. Chem. 1865, 319; Bull. soc. chim. [2] V, 286. — (3) Jahresber. f. 1860, 494.

Glucosid sei. — Das Santonin schmilzt bei 169 bis 170°; Chlorsantonin zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 190°.

Menyanthin. A. Kromayer (1) hat die im Jahresber. f. 1861, 749 erwähnte Darstellungsweise des Menyanthins in folgender Weise abgeändert. Der möglichst concentrirte wässerige Auszug des Fieberklee's wird bei 60 bis 70° mit (²/₃ vom Gewicht der trockenen Pflanze) gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung der Flüssigkeit digerirt, dann die mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Kohle wiederholt mit Weingeist ausgekocht und der noch heiſs von der Kohle getrennte Auszug nach dem Abdestilliren des Weingeistes im Wasserbad verdunstet. Die nicht zu concentrirte wässerige Lösung des (zur Entfernung einer kratzend schmeckenden Substanz mit Aether behandelten) Extracts wird mit Gerbsäure gefällt, der mit Wasser gewaschene Niederschlag in alkoholischer Lösung mit zerriebenem Bleiweiſs eingetrocknet und der Rückstand heiſs mit Alkohol behandelt. Nach nochmaliger Entfärbung dieses Auszuges mit guter Knochenkohle, Fällen mit Gerbsäure u. s. w., erhält man das Menyanthin (etwa 2 pr. Mille des trockenen Fieberklee's betragend) als amorphe gelbliche Masse. Aus der früheren wie aus einer erneuten Analyse berechnet Kromayer jetzt die Formel $C_{60}H_{46}O_{28}$ mit wechselndem Wassergehalt. Der bei der Spaltung des Menyanthins mit Säuren entstehende (im Mittel dreier Versuche 27,9 pC. betragende) Zucker ist Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2 HO$. Für das flüchtige Spaltungsproduct, das Menyanthol, wird die, mit der Analyse indessen nicht in Einklang stehende Formel $C_{16}H_8O_2$ und für den Spaltungsvorgang selbst die Gleichung: $C_{60}H_{48}O_{30} = C_{12}H_{12}O_{12} + 3 C_{16}H_8O_2 + 12 HO$ aufgestellt. Das dem Bittermandelöl ähnliche, sauer reagirende Menyanthol verwandelt sich an

(1) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 37; Chem. Centr. 1865, 1058; Zeitschr. Chem. 1865, 750.

der Luft wie beim Schmelzen mit Kali in eine krystallinische, sublimirbare Säure.

Helleborin. A. Husemann und W. Marmé (1) haben aus den Wurzeln von *Helleborus niger* L. und *Helleborus viridis* L. zwei, die physiologischen Wirkungen der Nieswurze bedingende Glucoside dargestellt. Das eine, das *Helleborin*, findet sich in der schwarzen Nieswurz nur in sehr geringer Menge und ist identisch mit dem schon von Bastick (2) beschriebenen, aber nicht rein erhaltenen Körper; das andere, das *Helleboreïn*, kommt viel reichlicher in der schwarzen als in der grünen Nieswurz vor, übertrifft aber auch in letzterer an Menge beträchtlich das Helleborin. Zur Darstellung des Helleboreïns fällt man (vortheilhafter als auf dem für die Gewinnung des Lycins (3) angegebenen Wege) das wässerige Decoct der Wurzel mit Bleiessig und versetzt das durch schwefels. und phosphors. Natron vom Bleiüberschufs befreite concentrirte Filtrat mit Gerbsäure, so lange noch eine Fällung entsteht. Der wiederholt abgeprefste, mit Weingeist und geschlämmter Bleiglätte angerührte und damit eingetrocknete Niederschlag wird mit Weingeist ausgekocht und aus dem stark eingeengten Auszug das Helleboreïn durch Aether gefällt. Nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen mit Aether krystallisirt es aus ersterem beim längeren Stehen in durchsichtigen, aus mikroscopischen Nadeln zusammengesetzten Warzen, welche an der Luft zu einem gelblichweifsen hygroscopischen Pulver zerfallen. Es schmeckt süfslich, löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether. Die wässerige, Lackmus kaum röthende Lösung trocknet zu einer amorphen gelblichen Masse ein, welche erst bei 110 bis 120°

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 55; Zeitschr. Chem. 1865, 501; J. pr. Chem. XCVI, 433; Chem. Centr. 1865, 681; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 388; Bull. soc. chim. [2] V, 455. — (2) Jahresber. f. 1853, 482. — (3) Jahresber. f. 1863, 456.

Helleborin. wasserfrei wird. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{44}O_{15}$. Oberhalb 160° wird das Helleboreïn strohgelb, bei 220 bis 230° braun, bei 280° zähflüssig und dann verkohlt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, allmälig ins Violette übergehender Farbe; Alkalien und alkalische Erden sind ohne Einwirkung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren (8 Th. Wasser, 1 Th. Schwefelsäure) erfolgt sogleich Spaltung, indem ein dunkelveilchenblauer Niederschlag, das *Helleboretin*, $C_{14}H_{20}O_3$, sich abscheidet, während Traubenzucker gelöst bleibt. Die gefundenen Quantitäten der beiden Zersetzungsproducte (40 pC. Helleboretin und 59,8 pC. Zucker) entsprechen der Gleichung:

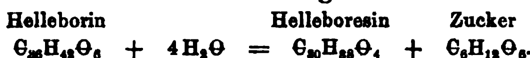


Helleboreïn — Helleboretin — Zucker

$$C_{26}H_{44}O_{15} = C_{14}H_{20}O_3 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Das Helleboretin bildet nach dem Trocknen ein graugrünes, amorphes, geruch- und geschmackloses, erst oberhalb 200° schmelzbares Pulver. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Weingeist mit violetter Farbe. Aus der braunrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. — Zur Darstellung des Helleborins verwendet man am besten die etwas reichhaltigeren dicken Wurzeln älterer Pflanzen der grünen Nieswurz. Der heiſs bereitete weingeistige Auszug wird nach starkem Einengen wiederholt mit siedendem Wasser geschüttelt, die von aufschwimmendem fettem Oel befreite Flüssigkeit eingedampft, und das beim Erkalten sich abscheidende, mit Wasser gewaschene Helleborin durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Es bildet glänzend weiſse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche aber erst in weingeistiger Lösung sehr scharf und brennend schmecken. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, nur wenig löslich in Aether und fetten Oelen, aber leicht löslich in siedendem Weingeist und in Chloroform. Oberhalb 250° wird es zersetzt. Die geringsten Spuren lassen sich daran erkennen, daſs es durch concentrirte Schwefel-

säure prachtvoll hochroth gefärbt und dann mit derselben Farbe gelöst wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{36}H_{42}O_6$. Es ist ein noch stärkeres Narcoticum als das Helleboreïn; beim Kochen mit verdünnten Säuren, vollständiger mit einer concentrirten Lösung von Chlorzink wird es in Traubenzucker und in einen harzartig sich abscheidenden Körper, das *Helleboresin*, zersetzt. Letzteres bildet, aus der weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt, einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, nur wenig in Aether, aber leicht in siedendem Weingeist löst. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{30}H_{38}O_4$ und die Spaltung des Helleborins entspricht demnach der Gleichung:



Helleborin — Helleboresin — Zucker

$$C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_{30}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

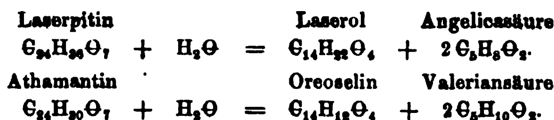
A. Feldmann (1) hat in der Wurzel von *Laserpitium latifolium* L., einer mit *Peucedanum, Athamanta* u. s. w. verwandten und nur noch als Hausmittel gebrauchten Umbellifere, einen neuen, dem Athamantin nahestehenden und als *Laserpitin* bezeichneten Körper aufgefunden. Zur Darstellung des Laserpitins wird der bei 60° mit 80procentigem Weingeist bereitete Auszug der Wurzel vom Weingeist befreit und die beim Stehen sich bildende obere harzige und braune Schichte einige Tage sich selbst überlassen, bis sie in einen krümlichen Krystallbrei sich verwandelt hat. Dieser wird nach dem Entfernen des meisten Harzes durch Waschen mit schwachem Weingeist, in alkoholischer Lösung mit essigs. Bleioxyd versetzt, die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach kurzer Digestion das (nochmals mit heifsem Weingeist auszuziehende) Schwefelblei Laserpitin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 236; Zeitschr. Chem. 1865, 292; J. pr. Chem. XCVI, 435; Chem. Centr. 1865, 876; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 386; Bull. soc. chim. [2] V, 457; Phil. Mag. [4] XXXI, 451.

Laserpitin. abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim langsamen Verdunsten zuerst wenig einer flockigen Substanz und dann farblose Krystalle von Laserpitin. Es bildet farb-, geruch- und geschmacklose rhombische Prismen, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzol, fetten Oelen und namentlich in Chloroform lösen. Ein Theil erfordert zur Lösung bei $17^{0},5$:

Aether	Absol. Alkohol	Schwefelkohlenstoff	85 pC. Alkohol
3,59	8,99	12,84	21,78 Th.

Die alkoholische Lösung reagirt neutral und schmeckt intensiv bitter. Das Laserpitin, dessen Analyse der Formel $G_{24}H_{36}\Theta_{7}$ entspricht, schmilzt im reinen Zustande bei 114^{0} und erstarrt wieder zu einer amorphen, erst nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Masse. Auch beim raschen Verdunsten seiner Lösungen scheidet es sich amorph ab und zeigt in diesem Zustand einen niedrigeren Schmelzpunkt, sowie gröfsere Löslichkeit. Beim Erhitzen sublimirt es unzersetzt in öligen Tropfen. In weingeistiger Lösung wird es weder durch essigs. Blei, noch durch salpeters. Silber oder Quecksilberchlorid gefällt. Salzsäure wirkt kaum darauf ein; erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150^{0} oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 250^{0} findet Zersetzung statt, indem eine braune amorphe Masse entsteht. Durch concentrirte Kalilauge spaltet sich aber das Laserpitin, namentlich bei Gegenwart von Weingeist, sehr leicht in Angelicasäure, die aus dem angesäuerten Product mit Wasser abdestillirt werden kann, und in einen alkoholartigen Körper, das *Laserol*, welches sich aus der alkalischen Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Schwefelsäure als braunrothe amorphe Masse von pfefferartigem Geruch und kratzendem Geschmack abscheidet. Sofern die Analyse dieses durch Kohle nicht zu entfärbenden Körpers der Formel $G_{14}H_{22}\Theta_{4}$ entspricht, erklärt Feldmann die Spaltung des Laserpitins durch nachstehende, der des Athamantins analoge Gleichung :



Laserpitin				Laserol		Angelicasäure
$C_{24}H_{36}O_7$	+	H_2O	=	$C_{14}H_{22}O_4$	+	$2\,C_5H_8O_2$.
Athamantin				Oreoselin		Valeriansäure
$C_{24}H_{30}O_7$	+	H_2O	=	$C_{14}H_{12}O_4$	+	$2\,C_5H_{10}O_2$.

Pflanzenchemie und Pflanzen-Analysen. Gasumtausch bei Pflanzen.

Boussingault (1) bestätigt Saussure's Beobachtung, dafs reine Kohlensäure durch die Blätter unter dem Einflufs des Sonnenlichtes nicht oder nur äufserst langsam zersetzt wird. Ist die Kohlensäure dagegen mit atmosphärischer Luft, mit Stickgas oder Wasserstoffgas gemengt, so findet rasche Zersetzung statt. Sofern ein 30 Minuten lang dem Sonnenlicht ausgesetztes Oleanderblatt in reiner Kohlensäure unter dem verminderten Druck von 0,17 M. 1 CC. Sauerstoff entwickelte, hält es Boussingault nicht für unwahrscheinlich, dafs die Zersetzung der Kohlensäure von den nämlichen mechanischen Ursachen abhängig sei, welche bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung eines verbrennlichen Körpers, des Phosphors z. B., mit Sauerstoff begünstigen. Durch eine weitere Versuchsreihe (2) stellt Boussingault fest, dafs die grünen Blätter im Sonnenlicht weder reines noch mit Wasserstoff gemengtes Kohlenoxyd zersetzen. Das Kohlenoxyd bedingt vielmehr als inertes Gas, ähnlich wie Luft, Wasserstoff, Stickstoff oder Sumpfgas, die Zerlegung der Kohlensäure. Nach Sonnenuntergang gepflückte Blätter verlieren die Fähigkeit der Kohlensäurezersetzung nicht, wenn sie, ohne auszutrocknen, 24 Stunden oder länger an

(1) Compt. rend. LX, 872; Bull. soc. chim. [2] III, 444; Zeitschr. Chem. 1865, 585; Chem. Centr. 1865, 628. — (2) Compt. rend. LXI, 493, 605, 657; Instit. 1865, 322, 329, 354; Bull. soc. chim. [2] V. 391; Chem. Centr. 1865, 983, 1153; Zeitschr. Chem. 1865, 731; Chem. News XII, 293.

Gasumtausch bei Pflanzen.

der Luft, im Wasser, im Dunkeln oder im Schatten aufbewahrt werden. Im Mittel werden, auch unter diesen Umständen, 1,14 CC. Kohlensäure durch 1 Quadratcentimeter Oberfläche des Blattes zerlegt. Ein vollkommen ausgetrocknetes Blatt nimmt die im frischen Blatt enthaltene Wassermenge nicht mehr auf und hat damit die Fähigkeit der Kohlensäurezersetzung vollkommen eingebüfst. Im Sonnenlicht werden stündlich für je 1 Quadratmeter Oberfläche eines Oleanderblatts im Mittel 1,108 (im Maximum von 18 Versuchen 2,2, im Minimum 0,82) Liter Kohlensäure zerlegt. Nach zweitägigem Aufbewahren in Wasserstoff, Stickstoff oder Sumpfgas vermag das Blatt keine Kohlensäure mehr zu zersetzen. Aetherische Oele scheinen im Allgemeinen keine schädliche Wirkung auf die Blätter auszuüben, nur Terpentinöl verlangsamt etwas die zersetzende Kraft und Quecksilber hebt sie fast ganz auf.

V. Jodin (1) fand, dafs Blätter im Dunkeln und bei Sauerstoffabschlufs (unter Quecksilber oder in einer Wasserstoffatmosphäre) die Fähigkeit verlieren, Kohlensäure zu zersetzen und absterben. Die zum Eintreten der Asphyxie erforderliche Zeit ist verschieden, je nach der Art des Blattes, seinem Alter und der Temperatur; stets entwickelt dasselbe vor dem Absterben noch eine gewisse Menge Kohlensäure. Sofern die Blätter bei abwechselndem Eintauchen in Quecksilber und Wiederaussetzen an Luft und Licht erst nach bedeutend längerer Zeit absterben, vermuthet Jodin, mit Bezug auf Boussingault's Versuche, dafs der Quecksilberdampf nur bei Lichtabschlufs (während das Blatt Sauerstoff aufnimmt und Kohlensäure aushaucht) schädlich wirke.

(1) Compt. rend. LXI, 911; Bull. soc. chim. [2] V, 465; Chem. Centr. 1866, 107.

B. Corenwinder (1) überzeugte sich, wie früher Boussingault (2), dafs die von den Blüthen oder Blättern einer Pflanze am Tage oder während der Nacht, im Sonnenlicht oder im Schatten ausgehauchten Gase kein Kohlenoxyd enthalten, selbst dann nicht, wenn die Pflanzen im Sonnenlicht die Kohlensäure rasch absorbiren. Auch die atmosphärische Luft enthält kein verbrennliches Gas, und ebenso entwickelt sich keine Spur desselben aus an der Luft faulendem Dünger. Gasumtausch bei Pflanzen.

E. Baudrimont (3) analysirte das in den Luftgefäfsen einiger Fucusarten enthaltene Gas. Das durch Zerdrücken der Pflanze unter Wasser entwickelte Gas war kohlensäurefrei und enthielt in 100 Vol., im Mittel :

	Fucus vesiculosus	Fucus nodosus
Sauerstoff	47,45	27,69
Stickstoff	72,55	72,31.

Beim Liegen der feuchten Pflanze an der Luft verringert sich der Gehalt des Gases an Sauerstoff, ohne dafs jedoch Kohlensäure an dessen Stelle tritt. Es enthielten 100 Vol. Gas aus :

	Fucus vesiculosus		Fucus nodosus
	Nach 8 Tagen	Nach 18 Tagen	Nach 18 Tagen
Sauerstoff	16,61	15,04	9,1
Stickstoff	83,39	84,96	90,9.

Als die Pflanzen während 14 Tagen unter einer mit Luft gefüllten Glocke aufbewahrt wurden, verwandelte sich die äufsere Luft in Kohlensäure, während das in den Luftgefäfsen noch eingeschlossene Gas neben Spuren von Sauerstoff nur Stickstoff enthielt.

G. Fleury (4) hat Untersuchungen über die während des Keimprocesses ölreicher Samen sich entwickelnden Gase, Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

(1) Compt. rend. LX, 102; Bull. soc. chim. [2] III, 145; J. pharm. [4] I, 203; Dingl. pol. J. CLXXVI, 247; Chem. Centr. 1865, 766. — (2) Jahresber. f. 1864, 599. — (3) J. pharm. [4] II, 446; Zeitschr. Chem. 1866, 156. — (4) Ann. ch. phys. [4] IV, 38; Bull. soc. chim. [2] III, 217; J. pharm. [4] I, 256; Chem. Centr. 1865, 883.

Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

sowie über die eintretende Veränderung in der Zusammensetzung der Samen ausgeführt. 10,921 Grm. bei Lichtabschlufs keimender Ricinussamen entwickelten eine täglich zunehmende (am 4. Tage 0,066 Grm., am 37. Tage 0,58 Grm. betragende) Menge von Kohlensäure und aufserdem ein von Kali nicht absorbirbares Gas, welches bei der Verbrennung mittelst Kupferoxyd Kohlensäure und Wasser lieferte, vielleicht ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs mit Wasserstoff. Die Analyse der Samen (Ricinus, Raps, süfse Mandeln und Euphorbia Lathyris) vor der Keimung und einige Tage nach derselben ergab das Resultat, dafs der Fettgehalt während des Keimens sich stets vermindert, der Stickstoffgehalt aber derselbe bleibt. Fleury nimmt an, dafs das verschwindende Fett zum Theil in Zucker oder Dextrin (deren Menge sich vermehrt) und dann in Cellulose übergehe.

A. Famintzin (1) fand bei Versuchen über die Wirkung des Lichts auf das Wachsen der keimenden Kresse, dafs sich im Lampenlicht eine dem Ansehen nach vollkommen normale Keimung erzielen läfst. Die Wirkung des durch Kupferoxyd-Ammoniak oder durch saures chroms. Kali durchgelassenen Lampenlichts zeigte sich darin verschieden, dafs im gelben Licht Keimung und Assimilation wie im vollen Lampenlicht, nur schwächer, und ein gänzlicher Mangel der Beugung zum Licht sich zeigte; im blauen Licht dagegen fand ein Wachsen wie im Dunkeln, eine stärkere Beugung zum Licht, als beim vollen Lampenlicht und keine Assimilation statt.

Rob. Hoffmann (2) ermittelte, zur Feststellung des Einflusses des gasförmigen und des tropfbarflüssigen Wassers auf das keimende Samenkorn, bei einer gröfseren Anzahl von Samen die wasseranziehende Kraft (Hygrosco-

(1) N. Petersb. acad. Bull. VIII, 545. — (2) Landw. Versuchsstationen VII, 47.

picität) sowie die wasserfassende Kraft (die Menge von tropfbarflüssigem Wasser, welches die Samen endosmotisch aufzunehmen vermögen). In Bezug auf die Hygroscopicität ergab sich, je nach der Gattung des Samens, eine sehr grofse Verschiedenheit. Die Wasseraufnahme findet in den ersten Stunden am raschesten statt, ist aber im Maximum nach 5 Tagen beendet. Hülsenfrüchte, Kleesamen, Oelrettig, Mohn und Zuckerrübe (1) nehmen die gröfste Menge von hygroscopischem Wasser auf, das aber nur bei Oelrettig doppelt so viel beträgt, als derselbe im lufttrockenen Zustande schon enthält. Kein Same gelangt durch gasförmiges Wasser zum Keimen. Auch bezüglich des tropfbar-flüssig aufgenommenen Wassers ergaben sich je nach der Structur des Samens grofse Verschiedenheiten; stets ist die Menge weit gröfser als die des gasförmigen Wassers, wie diefs die folgende Zusammenstellung zeigt : Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

	Wasser in pC.			Wasser in pC.	
	gasförmig	tropfbarfl.		gasförmig	tropfbarfl.
Weizen	5,71	45,55	Luzerne	3,20	56,00
Gerste	8,28	48,18	Weifsklee	2,66	126,66
Roggen	5,11	57,69	Rothklee	6,50	117,50
Hafer	5,49	59,80	Mohn	3,50	91,00
Buchweizen	9,00	46,86	Raps	4,66	51,00
Mais	6,80	44,04	Oelrettig	8,50	8,00
Hirse	8,62	25,00	Leindotter	5,20	60,00
Linse	1,90	93,39	Hanf	1,72	43,89
Erbse	7,69	106,81	Lein	4,70	—
Weifsbohne	2,90	92,06	Sonnenblume	3,83	56,50
Saubohne	4,49	104,02	Weifse Rübe	5,50	62,50
Wicke	11,50	75,37	Zuckerrübe	7,96	120,52.

Die Aufnahme des flüssigen Wassers geht ebenfalls in den ersten Stunden am raschesten vor sich und erreicht in den meisten Fällen in drei Tagen das Maximum. Im Allgemeinen scheinen Samen mit dicker Samenhaut oder Schale (Bohnen, Sonnenblumen) hierzu die längste Zeit zu erfordern, ohne dafs diefs indessen auch für die Auf-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 606.

Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

nahme des gasförmigen Wassers gilt. Die Menge des aufgenommenen Wassers wächst bis zum beginnenden Keimen, nur bei dem Samen der Zuckerrübe war das Maximum früher erreicht. Die einzelnen Samen gelangten in folgenden Zeiten zum Keimen :

24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden	96 Stunden	120 Stunden	10 Tage
Leindotter	Weizen	Saubohne	Mais	Weifse Bohnen	Zuckerrübe.
Hanf	Gerste		Hirse		
Weifse Rübe	Roggen				
	Hafer				
	Buchweizen				
	Wicke				
	Mohn				

W. Knop (1) beschreibt einige Versuche über Endosmose vegetirender Pflanzen, aus welchen Er folgert, dafs das Zellgewebe (des Marks, der Markstrahlen, der Cambiumschicht und der Rindenschicht) nicht im Stande ist, auf dem Wege der durch Concentrationsdifferenz bewirkten Endosmose in 1 bis 3 Tagen eins der Salze durch eine Längenausdehnung von 2 bis 4 Zollen fortzubewegen, welches ein geschlossener Organismus (eine gesund beblätterte Pflanze mit Wurzel) in derselben Zeit in beträchtlicher Menge durch ihren Organismus verbreitet.

W. Wolf (2) stellte über das Verhalten der Pflanzen (Bohnen und Mais) gegen Salzlösungen Untersuchungen an, welche zu den nachstehenden Schlüssen führten. Die Aufnahme eines Salzes durch die Pflanze erfolgt in allen den Fällen nach dem Saussure'schen Gesetze, wenn die Lösung mehr als 0,25 pC. Salz enthält. Sind die Lösungen verdünnter (0,1 procentig und darunter, wie diefs sicher bei der Bodenflüssigkeit der Fall ist), so hängt die Art der Aufnahme von den an den Wurzeln zugleich vorhandenen Salzen ab, sofern deren Gegenwart eine Steigerung wie eine Verminderung in der Aufnahme eines anderen

(1) Landw. Versuchsstationen VII, 146. — (2) Landw. Versuchsstationen VI, 203; VII, 193.

Salzes bewirken kann. Die Pflanzen erschöpfen verdünntere Lösungen relativ mehr, als concentrirtere, und es kann von einer Pflanze die ganze Menge des in einem Lösungsgemisch befindlichen einen Salzes mit der Hälfte der Lösungsflüssigkeit entzogen werden. Den Pflanzen wohnt eine Thätigkeit inne, vermöge welcher die Zellflüssigkeiten Salze so innig binden können, daſs dieselben den Wurzeln der lebenden Pflanze nicht mehr durch destillirtes Wasser entzogen werden können. Einen bestimmenden Factor für die Art der Aufnahme eines Salzes in die Pflanze bildet das Verhältniſs oder die Verwandtschaft des Zellinhaltes zu dem aufzunehmenden Salze. Die Salzlösungen werden unmittelbar an den Wurzeln nicht zersetzt; die Salze gehen unzersetzt in die Wurzeln ein und eine Zersetzung erfolgt somit erst im Innern bei beginnender Assimilation der Kohlensäure und Neubildung des organischen Stoffs. Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

Ilienkoff (1) hat den Einfluſs zu bestimmen versucht, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation (von Buchweizen) ausübt. Es ergab sich das Resultat, daſs unter sonst völlig gleichen Bedingungen der Ertrag sich mit der verminderten Menge des dem Boden zugeführten Wassers verringert, wiewohl ein Zuviel desselben ebenfalls hemmend auf die Entwickelung wirken kann. Der Aschengehalt der Körner blieb bei jedem Feuchtigkeitsgehalt des Bodens derselbe (2,1 bis 2,2 pC.), während der des Strohs bei trockenerem Boden weit mehr (23,5 pC.) betrug, als bei nassem (15,5 pC.).

W. Knop (2) kommt durch weitere Versuche über

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 160. — (2) Landw. Versuchsstationen VII, 93. — Knop (Chem. Centr. 1865, 897) beschreibt auch die von ihm zur Cultur von Pflanzen in wässerigen Lösungen wie in künstlichem Boden angewendeten Vorrichtungen, und Nobbe (Landw. Versuchsstationen VII, 68) bespricht das Verfahren der Züchtung von Landpflanzen im Wasser vom methodischen Standpunkte. Er hält solche Lösungen für die geeignetsten, welche (bei achttägiger, später öfterer Erneuerung) $^1/_2$ bis 1 pM. an Nährstoffen enthalten.

Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

den Ernährungsprocefs der Pflanze (1) zu folgenden Ergebnissen. Eine Lösung, welche (neben Kohlensäure und suspendirtem phosphors. Eisenoxyd) 1 pM. salpeters. Kalk, 1/4 pM. salpeters. Kali, 1/4 pM. phosphors. Kali (KO, 2HO, PO_5) und 1/4 bis 1/8 pM. schwefels. Magnesia enthält, bietet alle der Pflanze nothwendigen Materien, sie ernährt Gräser und Buchweizen sehr gut. Dieser Lösung kann die Pflanze das Kali, die Salpetersäure, Phosphorsäure und (bei starker Verdünnung) auch die Schwefelsäure vollständig, den Kalk und die Magnesia dagegen nur unvollständig entziehen, weil die Wurzel diese Basen als kohlens. Salze an die Lösung wieder zurückgiebt.

B. Lucanus (2) fand bei Versuchen über die Erziehung einiger Landpflanzen in wässeriger Lösung, dafs bei Rothklee (*Trifolium pratense*) auf Zusatz von Chlorkalium (aber nicht von Chlornatrium) zu der Knop'schen Nährflüssigkeit eine beträchtliche Zunahme des Trockengewichts eintrat. Ausschlufs des Kalks wirkte schädlich, und bei einem Verhältnifs von 2 At. Kalk auf 1 At. Kali wurden die höchsten Erträge erzielt. Bei einem Ersatz des Kali's durch Natron, Lithion, Cäsium- oder Rubidiumoxyd starben die Pflanzen stets nach kurzer Zeit ab.

Fr. Nobbe (3) bestätigt durch erneute Versuche über die physiologische Function des Chlors in der Pflanze das frühere (4) Resultat, dafs dem Chlor (als Chlorkalium, vielleicht auch als Chlorcalcium) bei dem Ernährungsprocefs der Buchweizenpflanze (und ohne Zweifel sämmtlicher Culturgewächse) eine eigenthümliche, auf die Fruchtausbildung gerichtete und durch Phosphorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure nicht vertretbare Function

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 605; f. 1864, 601. — (2) Landw. Versuchsstationen VII, 363. — (3) Landwirthsch. Versuchsstationen VII, 371; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 1. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 606.

zukommt. Pflanzen, welche bei Abschlufs des Chlors vegetiren, entbehren der verjüngenden Sprofskraft; die Blüthen verdorren, als wären die Blätter entfernt, und die Blätter und Stammgewebe häufen massenhaft Stärkmehl in sich auf. Es tritt eine Degeneration der Zellgewebe ein, welche ihren Culminationspunkt zur Zeit der Blüthenbildung erreicht, und nicht nur die Ernährung und Ausbildung der Fruchtanlagen hindert, sondern die ganze Pflanze einem vorzeitigen Lebensabschlufs entgegenführt. Nobbe betrachtet demnach das Chlor als einen nothwendigen Factor des vegetativen Lebens, als einen pflanzlichen Nährstoff. Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

W. Hampe (1) fand, dafs Maispflanzen, welche in einer neben einigen Salzen auch Harnstoff enthaltenden Lösung vegetirten, den letzteren durch die Wurzeln in nachweisbarer Menge aufnahmen. — W. Wolf und W. Knop (2) beobachteten bei ähnlichen Versuchen, wie die von Cameron (3) und Ville (4) angestellten, dafs Maispflanzen in Lösungen, welche neben verschiedenen unorganischen Salzen Harnstoff enthielten, abstarben; das nämliche trat ein mit Gräsern und Buchweizen bei Zusatz von nitrobenzoës. oder pikrins. Kali, von Ferro- und Ferridcyankalium und von Thiosinamin. Auch Caffeïn, Morphin, Chinin und Cinchonin scheinen eher eine schädliche als günstige Wirkung auf die Vegetation auszuüben.

H. Hoffmann (5) führte, mit Rücksicht auf die Frage ob es „kalkstete" Pflanzen gebe, eine Reihe von 177 Bodenanalysen aus, bei welchen fast durchgängig der Kalkgehalt, das Verhalten gegen Säure, in einigen Fällen auch der Magnesiagehalt bestimmt wurde; auch die wasserhaltende Kraft und die Porosität wurden festgestellt.

(1) Landw. Versuchsstationen VII, 308. — Vgl. hiermit die Angabe von Cameron (Jahresber. f. 1857, 513). — (2) Landw. Versuchsstationen VII, 463. — (3) Jahresber. f. 1860, 525. — (4) Jahresber. f. 1862, 505. — (5) Botanische Zeitung 1865, Beilage.

Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

Die Erdproben waren an verschiedenen Orten gesammelt und gehörten theils den Standorten einer kleinen Anzahl von Pflanzenarten an, welche für kalkstet gehalten zu werden pflegen; andere stammten dagegen von solchen Orten, wo diese Arten auf weitere Strecken fehlen. Es ergab sich dabei, dafs das Vorkommen jener Pflanzen keinen Schlufs erlaubt auf den Kalkgehalt des Bodens, indem dieselben bald auf solchen Böden in gröfster Fülle und Ueppigkeit vorkommen, welche unter $^1/_2$ pC. Kalk enthalten, bald wieder auf solchen, wo die Menge des Kalks eine sehr grofse ist. Da nun auch bei der künstlichen Cultur derselben Pflanzen auf sehr kalkarmen und sehr kalkreichen Böden dieselben gleich gut gediehen und fructificirten, wenn sie durch fleifsiges Jäten geschützt wurden; da sie dagegen nach wenigen Jahren verschwanden, vom Unkraute verdrängt wurden, wenn man sie sich selbst überliefs, so schliefst Hoffmann, dafs nicht der mehr oder weniger grofse Kalkgehalt das Entscheidende für deren spontanes Vorkommen sein könne, dafs es also Kalkpflanzen im streng chemischen Sinne nicht gebe. Es wird sodann gezeigt, dafs auch die Magnesia nicht etwa das Plus oder Minus des Kalkgehaltes deckt, weder im Boden, noch in der Asche der Pflanze selbst. In letzterer ist überdiefs der Kalkgehalt keinen bedeutenden Schwankungen unterworfen, und es wird (gegen Durocher und Malaguti) nachgewiesen, dafs derselbe für eine und dieselbe Pflanze, von einem sehr kalkarmen oder sehr kalkreichen Boden entnommen, keine proportionale Aenderung in der Asche zeigt. Endlich ist der Kalkgehalt überhaupt bei den sogenannten Kalkpflanzen der Floristen keineswegs ein auffallend hoher; und es giebt viele Pflanzenarten, die in ihrem Vorkommen durchaus nicht wählerisch sind und den Kalkboden entschieden nicht bevorzugen, welche dennoch eine weit kalkreichere Asche liefern, als jene. — Hoffmann kommt dagegen auf Grund zahlreicher Bestimmungen der Porosität und der wasserhaltenden Kraft

obiger Bodenproben zu dem Resultate, dafs namentlich die letztere von ganz entscheidender Bedeutung sei für die Bevorzugung gewisser Localitäten durch jene Pflanzenarten im spontanen Zustande. Es wären hiernach unter unseren klimatischen Verhältnissen die sogenannten Kalkpflanzen solche Gewächse, welche einen trockenen und warmen Boden bevorzugen. Die höhere Wärme eines Bodens von geringer wasserhaltender Kraft wird durch Beobachtungen und Versuche an dränirten und nicht dränirten Beeten festzustellen gesucht, wobei sich theils ein höherer Thermometerstand für erstere ergiebt, theils eine auffallend beschleunigte Vegetation, worüber das Nähere im Original nachzulesen ist. — Auch bezüglich einiger *Salzpflanzen* sind Versuche mitgetheilt, welche durch eine Reihe von Jahren fortgesetzt wurden, und wobei sich unter anderem ergab, dafs *Plantago* und *Glaux maritima* sowohl unter künstlichem Zusatze von Kochsalz, als auch ohne solchen, ganz gut gediehen, ohne bis jetzt constante und auffallende Unterschiede zu ergeben. — Es sind dieser Arbeit mehrere Karten angehängt, welche das Vorkommen und Fehlen einer Anzahl bezüglich ihrer Standorte wählerischer Pflanzen auf einen Blick übersehen lassen. Sie gründen sich auf vieljährige Durchforschungen des betreffenden Areals in den verschiedensten Richtungen, und umfassen die Gegenden zwischen Vogelsberg und der Moselmündung, und in anderer Richtung zwischen Marburg und Heidelberg.

Pflanzenentwickelung und -Ernährung.

Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen.

A. Hosaeus (1) hat auf E. Reichardt's Veranlassung (2) den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt einer gröfseren Zahl von Pflanzen und Pflanzentheilen quantitativ ermittelt, um Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob das Ammoniak für die Er-

(1) Arch. Pharm. [2] CXXII, 198; Zeitschr. Chem. 1865, 514; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 230. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXII, 198.

Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen.

nährung der Pflanze überflüssig und die Salpetersäure somit als die ausschliefsliche Quelle für den Stickstoff zu betrachten ist. Das Ammoniak wurde zuerst durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung ausgetrieben und in verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgefangen; die Salpetersäure sodann nach dem von Siewert (1) angegebenen Verfahren mittelst Kali, Zink- und Eisenfeile in Ammoniak umgewandelt und als solches bestimmt. Wie sich aus der nachstehenden, den Durchschnittsgehalt der trockenen Pflanzentheile an Ammoniak und Salpetersäure in Procenten ausdrückenden Zusammenstellung ergiebt, enthalten die meisten Pflanzen Salpetersäure und Ammoniak, die Liliaceen und Irideen dagegen nur im Sommer die letztere; im Herbst, zu Ende der Vegetationszeit, sind sie frei von Salpetersäure.

	Ammoniak	Salpetersäure	
Borrago officinalis	0,113	0,787	
Helleborus niger	0,194	0,280	
„ viridis	0,218	0,280	
Onobrychis sativa	0,212	0,088	
Rumex sanguineus	0,124	0,387	
Brassica Napus	0,212	0,421	
Lepidium sativum	0,159	1,012	
Chelidonium majus	0,159	0,387	
Colchicum autumnale	0,079	0,252	
		Herbst	Sommer*)
Iris germanica	0,079	0	0,252
Allium Porrum	0,172	0	0,252
Allium sativum	0,079	0	—
Allium Cepa	0,053	0	0,337.

*) In den Blättern.

Eine weitere, hauptsächlich mit Getreidearten ausgeführte Versuchsreihe (2) führte zu den nachstehenden Resultaten, aus welchen sich ergiebt, dafs diese Pflanzen im Frühjahr und am Ende der Vegetation mehr Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1863, 672. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 13.

und Salpetersäure, als im Juni, zur Zeit der Blüthe enthalten :

	Roggen		Weizen		Gerste		Hafer	
	NH_3	NO_5	NH_3	NO_5	NH_3	NO_5	NH_3	NO_5
April	0,182	0,168	0,106	0,168	—	—	—	—
Mai	0,150	0,196	0,079	0,252	0,182	0,421	0,182	0,421
Juni	0,079	0,056	0,061	0,196	0,048	0,026	0,053	0
Juli	0,106	0,815	0,058	0,280	0,097	0,059	0,044	0,026
August	—	—	0,119	0,278	0,101	0,084	0,105	0,026.

Entstehung der Harze und Farbstoffe.

J. Wiesner (1) erörtert, vorzugsweise vom physiologischen Standpunkte, die Entstehung der Harze im Innern der Pflanzenzelle. Er erkannte, daſs dieselben keine structurlosen Massen, sondern geschichtete körnige Gebilde sind, in welchen sich durch Anwendung verschiedener Agentien (fette Oele, Aether, Chromsäure) auſser dem Harz auch die beiden Bestandtheile der Stärkekörner (Cellulose und Granulose), ferner Gerbstoff und eine mit Alkalien rosenroth werdende Substanz nachweisen lasse. Er nimmt an, daſs die Harzkörner aus (vorher in Gerbstoff umgewandelten) Stärkekörnern hervorgehen, daſs das Harz der Pflanze nie ein Secretionsproduct, sondern stets ein Umwandlungsproduct organisirter Substanzen sei, das erst dann entstehe, wenn das Leben der Gewebe im Verlöschen sich befinde. Auch für das Coniferenharz hält Wiesner es für wahrscheinlich, daſs es nicht aus ätherischem Oel, sondern aus den vorher in Gerbstoff umgesetzten Zellwänden hervorgehe und daſs das ätherische Oel seinerseits aus dem Harz sich bilde.

Untersuchungen von A. Weiſs (2) über die Entwickelungsgeschichte des Farbstoffs in Pflanzenzellen entnehmen wir nur das allgemeine Resultat, daſs im Innern von Zellen Elementarorgane (Bläschen) vorkommen, die aus einer Membran und einem von ihr scharf getrennten

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 118; Chem. Centr. 1865, 756; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 96; Instit. 1865, 368. — (2) Wien. acad. Ber. LX (1. Abth.), 6.

Entstehung der Harze und Farbstoffe.

flüssigen Inhalt bestehen, in oder aus welchem sich im Verlaufe ihres Lebens Amylum, Chlorophyll und Farbstoffe bilden können, die demnach, wie die Zelle, eine fortschreitende Entwickelung zeigen.

A. Trécul (1) hat in einer Zellenlage der Rinde von *Lactuca altissima* zu Bündeln gruppirte, theils nadel- oder spindelförmige, theils kurze prismatische Krystalle beobachtet, und betrachtet dieselben, da sie mit Chlorophyllkörnern gemengt waren, welche theilweise Uebergänge zur krystallinischen Form zeigten, als krystallisirtes Chlorophyll. In Alkohol und Aether waren diese Krystalle löslich (2).

J. Böhm (3) tritt in einem Vortrag „über die physiologischen Bedingungen der Chlorophyllbildung" der Ansicht entgegen, daſs die Entstehung des Chlorophylls mit den Wachsthums- und Gestaltungsprocessen innerhalb der Zellen in keinem unmittelbaren Zusammenhang stehe. Nach Ihm bildet sich das Chlorophyll nur bei wenigstens in einer gewissen Richtung normaler Entwickelung der Pflanze, aber z. B. nicht mehr bei den niedersten Temperaturen, welche noch Wachsthum oder Vermehrung der Zellen ermöglichen. Vergeilte Pflanzen werden nur in sauerstoffhaltiger Luft wieder grün und andererseits verbleichen die Blätter der unter Einfluſs des Lichtes in reinem Sauerstoff entwickelten Triebe.

F. V. Jodin (4) beschreibt eine Anzahl von Versuchen, durch welche Er den Nachweis liefert, daſs (wie schon im Jahresber. f. 1864, 568 erwähnt ist) grüne Blätter, welche durch Einwirkung von Alkohol oder durch Erhitzen in verschlossenen Gefäſsen auf 100° des Lebens beraubt sind,

(1) Compt. rend. LXI, 435; Instit. 1865, 290. — (2) Trécul (Compt. rend. LX, 225, 1035; Instit. 1865, 48, 155) hat ferner Mittheilungen gemacht über das Vorkommen der Gerbsäure in verschiedenen Pflanzenfamilien (Leguminosen und Rosaceen). — (3) Wien. acad. Anz. 1865, 68; Instit. 1865, 304. — (4) Bull. soc. chim. [2] III, 87.

durch Einwirkung von Luft und Licht rasch gebleicht werden, während im Dunkeln ihre Farbe sich nicht ändert. — H. Vohl (1) beobachtete, dafs das Chlorophyll von Rofskastanienblättern durch eine mehrjährige Fäulnifs der Blätter nicht zerstört wurde.

Reifen der Früchte.

A. Beyer (2) bestimmte in den Stachelbeeren von der Zeit an, wo die Früchte noch sehr klein waren, bis zur Reife, in Perioden von 3 bis 4 Tagen, den Gehalt an Zucker, freier Säure, Stickstoff, Fett, Trockensubstanz und Asche. Aus den erhaltenen Zahlen ergeben sich für die Zu- und Abnahme der einzelnen Bestandtheile die nachstehenden Folgerungen : Der Gehalt an Wasser nimmt während der Reife ab, der an Zucker vermehrt sich, sowohl in der frischen wie in der Trockensubstanz. Die Säure (Aepfelsäure), die stickstoffhaltigen Körper und vielleicht auch das Fett sind in der Mitte der Entwickelung in gröfster, gegen das Ende der Reife in geringerer Menge vorhanden.

Oelgehalt verschiedener Samen.

S. Cloëz (3) hat den Oel- oder Fettgehalt der Samen einer grofsen Anzahl europäischer wie exotischer Pflanzen ermittelt und das Verhalten der gewonnenen Oele gegen den Sauerstoff der Luft untersucht. Das Ausziehen der Oele geschah durch Verdrängung mit continuirlich als Dampf zugeleitetem Schwefelkohlenstoff, der vorher von einer übelriechenden Schwefelverbindung durch Digestion mit gepulvertem Quecksilberchlorid und Destillation des abgegossenen Theils über etwa 2 pC. eines geruchlosen Fetts befreit war. In der nachstehenden Tabelle ist an-

(1) J. pr. Chem. XCV, 219; Zeitschr. Chem. 1865, 640; Bull. soc. chim. [2] V, 144; J. pharm. [4] II, 424. — (2) Landw. Versuchsstationen VII, 855; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 21; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 878. — (3) Bull. soc. chim. [2] III, 41, 50; im Ausz. Compt. rend. LXI, 286, 321, 981; Instit. 1865, 249, 268, 386; J. pharm. [2] II, 284; Zeitschr. Chem. 1865, 191, 288; Chem. Centr. 1866, 239; Dingl. pol. J. CLXXX, 238; Chem. News XI, 186.

Oelgehalt verschiedener Samen.

gegeben: unter I. das Gewicht von 1 Hectoliter Samen in Kilogrm.; unter II. der Oelgehalt der Samen in 100 Th.; unter III. das Vol. des Oels von 1 Hectoliter Samen in Litern; unter IV. der Wassergehalt der Samen in 100 Th.; unter V. der Aschengehalt in 100 Th.; unter VI. das spec. Gew. des Oels bei 15⁰ und unter VII. das Gewicht von 10 Grm. Oel nach 18monatlicher Berührung mit der Luft.

	Name der Pflanze	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
1	Coprals	57,84	69,30	42,90	5,04	1,36	0,934	10,28
2	Cardone	64,80	20,01	14,00	9,02	3,46	0,925	10,75
3	Klette	51,64	19,03	10,55	11,12	3,08	0,930	10,77
4	Madia sativa	45,69	32,70	16,07	8,34	4,16	0,929	10,69
5	Helianthus annuus . .	44,00	21,81	10,37	9,30	3,20	0,925	10,68
6	Kam-Till	66,80	35,10	25,41	7,94	3,84	0,922	10,73
7	Bittersüſs	48,75	23,86	12,52	7,44	2,82	0,928	10,80
8	Stechapfel	58,47	25,00	15,94	8,56	2,92	0,922	10,69
9	Paulownia	6,70	21,98	1,59	10,18	3,15	0,925	10,81
10	Sesamum album . . .	62,20	53,95	36,31	5,24	5,68	0,924	10,48
11	Dracocephalum Moldavica	64,00	21,32	14,63	10,04	5,60	0,932	10,83
12	Olive	67,10	39,45	28,88	29,20	1,79	0,916	10,37
13	Stechpalme	59,80	25,90	16,79	7,62	1,96	0,922	10,802
14	Baumwollenpflanze . .	63,00	23,67	15,93	9,30	3,76	0,936	10,39
15	Euphorbia Lathyris . .	56,82	43,75	26,84	7,34	2,76	0,926	10,43
16	Bankul	46,87	62,12	31,16	5,14	3,18	0,934	10,47
17	Ricinus	56,10	68,81	40,07	3,76	2,56	0,963	10,26
18	Croton	48,73	37,03	19,14	6,48	2,72	0,942	10,47
19	Lein	69,62	37,95	28,25	7,84	3,90	0,935	10,70
20	Pistazie	62,60	5,40	35,03	8,10	2,60	0,918	10,50
21	Roſskastanie	57,40	5,21	3,24	12,65	1,75	0,923	10,54
22	Spindelbaum	57,60	44,80	26,96	7,74	3,06	0,957	10,39
23	Thlaspi	73,14	18,45	14,61	12,76	5,50	0,923	10,81
24	Leindotter	67,04	31,64	22,78	8,84	4,16	0,930	10,81
25	Kresse	75,39	23,97	19,50	10,40	4,66	0,926	10,85
26	Früh-Colza	62,25	39,50	26,99	8,84	3,30	0,910	10,56
27	Sommer-Colza	68,80	43,42	32,77	7,64	3,56	0,911	10,52
28	Brassica olereacea . .	69,87	39,25	29,72	9,08	3,60	0,922	10,53
29	Rutabaga	66,60	39,10	28,42	8,44	2,68	0,916	10,54
30	Winter-Rübe	66,79	40,97	29,89	8,70	3,36	0,915	10,53
31	Sommer-Rübe	69,93	40,62	30,98	8,72	3,32	0,916	10,53
32	Turnips	70,70	37,60	29,09	9,10	3,80	0,917	10,54
33	Wilder Senf	72,55	25,70	20,24	7,74	4,36	0,921	10,52
34	Schwarzer Senf . . .	72,60	31,92	24,82	8,24	4,90	0,933	10,57
35	Weiſser Senf	75,42	31,27	25,59	8,42	3,30	0,921	10,52
36	Oelrettig	68,60	36,13	26,57	8,40	4,16	0,932	10,53
37	Gelbes Glaucium . . .	65,00	37,75	26,84	6,84	8,40	0,924	10,77
38	Rothes Glaucium . . .	65,84	27,08	19,26	7,24	11,16	0,925	10,69
39	Mohn (Oeillette) . . .	60,80	42,30	27,74	7,40	6,48	0,927	10,70

	Name der Pflanze	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
40	Hanfsamen	56,00	31,50	18,95	8,80	4,70	0,930	10,78
41	Kürbis	38,70	39,22	16,23	6,44	3,96	0,934	10,74
42	Oenothera biennis	40,05	21,83	9,47	10,68	4,52	0,929	10,68
43	Süfse Mandeln	58,92	55,69	35,88	5,64	2,85	0,918	10,45
44	Aprikose	57,50	43,63	26,66	7,28	2,46	0,919	10,54
45	Arachis hypogaea	62,15	50,50	34,18	5,26	1,62	0,918	10,42
46	Nüsse (ohne Schale)	44,16	64,32	30,58	4,68	2,00	0,928	10,74
47	Buchecker (mit Schale)	63,45	43,52	30,05	9,14	3,30	0,918	10,62
48	Haselnüsse	54,45	60,35	28,37	6,64	2,16	0,919	10,43
49	Abies excelsa	55,00	32,40	19,05	9,12	3,90	0,935	10,78
50	Pinus Pinea	54,80	44,73	26,30	7,88	4,10	0,919	10,82

Oelgehalt verschiedener Samen.

Fettgehalt der Früchte und entschälten Samen einiger exotischen Gewächse, in 100 Th.:

Moringa pterigosperma (Ben)	36,20	Bertholletia excelsa (Brasil. Nüsse)	66,74
Carapa toutoucuna	65,04	Coula edulis (Koula-Nüsse)	32,88
Carapa Guyanensis	70,21	M'poga-Nüsse	58,25
Irvengia Barteri (Dika)	59,55	Pentadesma stearifera	62,87
Calophyllum Calaba (Galba)	69,46	Omphalea diandra (Ouabé-Nüsse)	64,58
Lophira alata	43,87	Pentaclethra macrophylla (Owala)	48,92
Bassia spec. (Illipé Noungou)	56,12	Astrocaryum vulgare (Ouara-Palme)	37,22
Aleurites triloba (Bankul-Nüsse)	62,12		

Die in flachen Schalen der Luft ausgesetzten Oele nahmen alle (wie aus der Columne VII. ersichtlich) an Gewicht zu, aber die zwischen 2,5 und 8,5 pC. schwankende Zunahme war keine gleichförmige für die Versuchsdauer; sie verringerte sich wieder, nach Erreichung eines Maximums; sie erfolgte langsamer im Dunkeln als im farblosen Licht. Vergleichende Analysen, durch welche der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des frischen und des an der Luft veränderten Oels ermittelt wurde, ergaben das Resultat, dafs die Oele, indem sie eine reichliche Menge Sauerstoff absorbiren, dafür Kohlenstoff und Wasserstoff verlieren, aber nicht allein als Kohlensäure und Wasser, sondern auch in der Form anderer flüchtiger und riechender Verbindungen, wie sich diefs schon daraus ergiebt, dafs das Papier, mit welchem die das Oel enthaltenden Schalen bedeckt sind, sich braun färbt. — Durch eine Reihe weiterer Versuche ermittelte Cloëz, dafs bei der Gewinnung

der Oele durch Auspressen die Preſskuchen etwa 10 pC. ihres Gewichtes an Oel zurückhalten.

Pinus Pinea. Payen (1) fand in den eſsbaren, ölreichen Früchten von *Pinus Pinea* (*pin pignon*) :

Wasser	Fettes Oel	Stickstoffh. Materie	Cellulose*)	Asche
5,71	42,50	39,45	0,50	4,14

*) Mit Spuren von Stärkmehl.

Kola-Nüsse. J. Attfield (2) fand in den Kola-Nüssen, den im westlichen Centralafrika im frischen Zustande als Nahrungs- und Arzneimitteln verwendeten Samen des Kolabaums (*Cola acuminata* R. Br.), einen Gehalt an Theïn. Die Analyse der trockenen Nüsse ergab in 100 Th. :

Theïn	Zell-substanz	Stärk-mehl	Fett und flücht. Oel	Stickstoffh. Materie	Gummi, Zucker	Wasser	Asche
2,13	30,00	42,50	1,52	6,33	10,67	13,65	3,20

Opium. H. Deane und H. B. Brady (3) haben die unter dem Mikroscop beobachteten Krystallformen der verschiedenen Bestandtheile des Opiums (Morphin, mecons. und schwefels. Morphin, Codeïn, Narcotin, Narceïn, Meconin, Thebaïn, Papaverin und Meconsäure) beschrieben und abgebildet und dabei angegeben, in welchen pharmaceutischen Opiumpräparaten dieselben enthalten sind. In der Tinctur finden sich fast alle Bestandtheile des Opiums. — Nach Gastinel (4) enthält das gegenwärtig in Oberägypten gewonnene, früher so geschätzte Opium nur 3 bis 4 pC. Morphin, wie Er vermuthet in Folge der zu häufigen Bewässerung und des zu frühzeitigen Ritzens der Samenkapseln. Weiſsblühender, in Oberägypten unter normalen Verhältnissen cultivirter Mohn ergab ein Opium mit 10 pC. Morphin; aus den Samen dieser Pflanze entwickelte sich eine violett blühende Varietät, welche ein 12 pC. Morphin

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 235. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VI, 457; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 82. — (3) Chem. soc. J. [2] III, 34; N. Jahrb. Pharm. XXIV, 257 (mit den Abbildungen der Krystallformen). — (4) J. pharm. [4] I, 415; Bull. soc. chim. [2] IV, 240.

enthaltendes Opium lieferte. — Nach Versuchen von Gobley (1) läſst sich dem Opium durch Behandlung mit Terpentinöl bei 100°, ähnlich wie durch Aether, neben einer kautschuckartigen Substanz und fettem Oel, der Gehalt an Narcotin entziehen. — T. und H. Smith (2) beschreiben die Darstellung einer neuen Säure, der *Thebolactinsäure*, welche in nicht unbeträchtlicher Menge in dem Opium vorkommen soll. Die von den organischen Basen durch Fällung mit einem Alkali befreite Morphinmutterlauge wird mit Bleioxyd digerirt, das verdampfte Filtrat mit viel Weingeist und Schwefelsäure vermischt und die von den niedergefallenen schwefels. Salzen abfiltrirte Lösung nach dem Sättigen mit Kalkmilch zum Syrup verdunstet, wo das Kalksalz nach einiger Zeit anschieſst. Opium.

J. E. Howard (3) hat die unter dem Mikroscop zu beobachtenden krystallisirten Bestandtheile der Chinarinde *(C. succirubra)*, in ähnlicher Weise, wie Deane und Brady (vgl. S. 632) die des Opiums, beschrieben und abgebildet. Chinarinde.

Dragendorff (4) unterwarf die Wurzel des auf dem Antilibanon und Gauran einheimischen *Asphodelus Kotschy (Rad. Corniolae)*, sowie die Salepwurzel einer vergleichenden Untersuchung. Als hauptsächlichste Bestandtheile der Rad. Corniolae werden angegeben : Dextrin (etwas Arabin enthaltend) 20,9 pC.; Arabin (etwas Dextrin enthaltend) 31,2 pC.; unlöslicher Pflanzenschleim (Cutin) 10,0 pC.; Zucker 8,3 pC.; Cellulose 4,6 pC.; Proteïnstoffe 4,3 pC. Als Bestandtheile der Salepwurzel : Dextrin, Arabin und halblöslicher Pflanzenschleim 48,1 pC.; Stärkmehl 27,3 pC.; Zucker 1,2 pC.; Cellulose 2,4 pC.; Proteïn- Asphodelus Kotschy.

(1) J. pharm. [4] II, 156; Zeitschr. Chem. 1865, 704. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VII, 50; Chem. Centr. 1865, 1120. — (3) Pharm. J. Trans. [2] VI, 584; N. Jahrb. Pharm. XXIV, 82 (mit Abbildungen). — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 145; Zeitschr. Chem. 1865, 784; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 378.

stoffe 4,9 pC. — Für die 4,8 pC. betragende Asche der Rad. Corniolae A., und der Salepwurzel B. (2,1 pC.) wurde nachstehende Zusammensetzung ermittelt :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	SO_3	Cl	PO_5	CO_2	SiO_3	X*)
A.	30,192	0,908	21,436	4,818	0,323	3,718	2,968	4,606	13,877	4,048	6,634
B.	23,184	9,327	20,659	3,903	0,722	2,803	12,820	28,792	2,751	6,644	

Eugenia australis.

S. de Luca und G. Ubaldini (1) haben gezeigt, daſs der rothe Saft der Früchte der australischen Myrte *(Eugenia australis)* ganz ähnliche Eigenschaften hat, wie der Saft der rothen Trauben. Er enthält freie Weinsäure, Weinstein, Zucker und einen rothen, gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlichen Farbstoff. Durch Gährung entsteht daraus ein bouquethaltiger Wein. Der in Wasser, Alkohol, so wie in Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether lösliche und durch essigs. Blei fällbare Farbstoff wird durch Reductionsmittel entfärbt und an der Luft wieder roth, ähnlich wie Lackmus oder der rothe Farbstoff des Weins.

Araucaria brasiliana.

Th. Peckolt (2) fand in dem harzartig erhärtenden Safte der *Araucaria brasiliana* R. L. neben Zucker, Gummi, Pflanzenschleim und Extractivstoff ein nach Wachholderöl riechendes ätherisches Oel und mehrere, theils in kaltem, theils in siedendem Alkohol lösliche Harze, bezüglich deren näherer Beschreibung wir auf die Abhandlung verweisen.

Mutterkorn.

W. T. Wenzell (3) giebt an, er habe in dem Mutterkorn neben Trimethylamin zwei neue amorphe, als *Ecbolin* und *Ergotin* bezeichnete organische Basen, so wie eine eigenthümliche flüchtige Säure, die *Ergotsäure*, aufgefunden. Die beschriebenen Versuche sind zur Feststellung

(1) Compt. rend. LXI, 743; J. pharm. [4] III, 44; Chem. Centr. 1865, 1163 (auch 1866, 431). — (2) Arch. Pharm. [2] CXXII, 219; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 1070. — (3) Aus dem Americ. Journ. of Pharm. XXXVI, 193 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 18; Chem. Centr. 1865, 351.

der Eigenthümlichkeit dieser Körper nicht genügend. — Lallemant (1) fand in einem, 1842 zuerst in Algier beobachteten, auf dem Diss der Araber (*Ampelodesmos tenax* Link) vorkommenden Mutterkorn :

Fett	Ergotin	Pflanzen-Eiweifs	Stickstoffh. Materie	Zucker, Gummi	Fungin	Phosphors. Kalk u. Kali	Kieselsäure
30,60	2,30	3,60	3,06	3,94	50,20	6,20	Spur

F. J. Mayer (2) überzeugte sich, dafs ebensowohl die Samen wie die Blätter der Tabakspflanze Nicotin, aber kein Trimethylamin oder Ammoniak (?) enthalten, und dafs sich der Nicotingehalt beim Trocknen und Aufbewahren nicht vermehrt, sondern eher vermindert. Nicotiana Tabacum.

Einer „Untersuchung der chemischen Constitution des Frühjahrssaftes der Birke, seiner Bildungsweise und weiteren Umwandlung bis zur Blattbildungsperiode" von J. Schröder (3) können wir nur die wesentlichsten Sätze aus den von dem Verfasser selbst zusammengestellten Resultaten entnehmen. Der im Birkensafte enthaltene Zucker ist linksdrehender Fruchtzucker. Das Maximum des Zuckergehaltes liegt zwischen dem Erdboden und derjenigen Stelle des Stammes, wo die Hauptverästelung beginnt. Dieses Maximum rückt während der Periode der Saftbewegung von oben nach unten zu fort, aber vom Maximum aus wird der Saft sowohl nach den Wurzelendpunkten wie nach dem Gipfel zu stets verdünnter. Die Gesammtmenge des an einem Tage im Baume enthaltenen Zuckers nimmt zuerst gegen ein Maximum hin zu und vermindert sich von da ab stets mehr und mehr gegen das Ende der Periode. Die Umbildung des Amylums in Zucker oder die des Zuckers in Cellulose wird durch Wärme begünstigt und durch Kälte gehemmt; in Bezug auf die verschiedenen Tageszeiten ist jedoch weder bei der Zuckerbildung Birkensaft.

(1) J. pharm. [4] I, 444. — (2) Aus den Proc. Americ. Pharm. Assoc. 1865 in Chem. News XII, 74, 88. — (3) Aus dem Arch. für die Naturkunde Liv-, Esth- und Kurlands [2] VII, 1 besonders abgedruckte Preisschrift; Dorpat 1865.

Birkensaft. noch beim Zuckerverbrauch ein Unterschied zu erkennen. Der Zuckergehalt des Saftes verschiedener Bäume ist oft ungleich; derselbe steht aber in umgekehrtem Verhältniſs zu dem Grad der Knospenentwickelung. Das im Birkensaft enthaltene Albumin nimmt, nach Analogie des Zuckers, in der ersten Zeit bis zu einem Maximum zu und vermindert sich von da gegen das Ende der Periode; der Gehalt an Aepfelsäure sowie die Gesammtmenge der Mineralbestandtheile wächst dagegen vom Anfang gegen das Ende der Periode. Das Kali ist im Safte der höheren Stammtheile und entfernter gelegenen Wurzeln, der Kalk, sowie Magnesia und Eisenoxyd dagegen in den unteren Stammtheilen und die Phosphorsäure in den Wurzeln in gröſserer Menge vorhanden.

Hopfen. C. G. Wheeler (1) untersuchte die Asche verschiedener Hopfensorten mit nachstehendem Resultat in 100 Th. (nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand). I. von Spalt; II. Weingarten (Spalter Land); III. Holledau; IV. Roth; V. Aischgrund; VI. Lauf; VII. Hersbruck; VIII. Sulzbach, sämmtlich in Bayern; IX. Saaz, Böhmen; X. Farnham Whitetine; XI. Kent Yellow Grape; XII. Bentley (Hampshire):

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	PO_5	SO_3	KCl	NaCl	SiO_3
I.	42,63	1,64	14,50	2,63	0,82	—	18,74	—	—	3,84	15,20
II.	37,58	6,02	15,14	3,36	2,68	—	11,38	—	—	5,20	18,64
III.	37,34	—	16,32	13,36	0,38	—	13,88	—	4,20	0,21	14,31
IV.	35,91	—	17,46	5,99	0,97	—	16,86	—	6,10	1,90	14,81
V.	37,70	—	18,19	6,77	1,97	—	15,33	—	5,57	7,09	12,38
VI.	44,33	—	18,33	1,49	0,56	—	14,86	2,32	9,94	1,41	11,76
VII.	38,58	—	17,96	6,44	1,31	—	17,37	—	2,09	4,33	11,92
VIII.	39,42	—	16,09	5,88	1,79	—	16,92	—	4,04	2,41	13,45
IX.	38,89	—	17,51	3,57	2,49	—	9,20	2,88	4,47	3,98	17,07
X.	25,14	—	15,97	5,77	3,18	—	14,05	5,40	1,66	7,28	21,60
XI.	19,27	—	24,58	6,35	3,08	1,55	9,48	4,38	2,29	3,29	25,83
XII.	32,37	—	9,77	4,87	0,67	—	17,65	5,30	9,11	0,73	19,55

(1) J. pr. Chem. XCIV, 385; Chem. Centr. 1865, 751.

Der Aschengehalt (mit Kohlensäure, Kohle und Sand) schwankt zwischen 6,9 und 9,9 pC., der Stickstoffgehalt von I. und VII. betrug 1,7 bis 1,8 pC. — Auch der Boden, auf welchem der bessere Hopfen von Spalt so wie der geringere von Hersbruck gezogen war, wurde von Wheeler der Analyse unterworfen. Bezüglich des Resultats verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Petzholdt (1) hat als Vorarbeit zur Beantwortung der Frage, welches das beste Düngungsmittel für die durch Krappbau erschöpften Felder sei und unter welchen Bedingungen sich der meiste Farbstoff in der Wurzel der Pflanze ansammle, eine Anzahl von Aschenanalysen der in den Districten von Kuba und Derbent an der Westküste des kaspischen Meeres angebauten Krappwurzeln mitgetheilt. Die nachstehende Tabelle enthält neben den Aschenprocenten, nach Abzug von Kohle und Sand, unter XV. die Zusammensetzung der Asche von Karamit (4jährig) von dem Felde des Polizeimeisters, südlich von Derbent; XVI. Karamit (6jährig) von dem Felde des Beamten Baglai (beide bewässert); XVII. Karamit (15jährig) von dem Felde des Herrn Mussaib-Hassan-Bei-Ogli (nördlich von Derbent); XIX. Karamit (22jährig) von einem benachbarten Felde desselben Besitzers. Zur Vergleichung enthält die Tabelle auch die schon 1845 (2) von H. Köchlin und A. May ausgeführten Aschenanalysen a. von Elsässer Krapp von kalkreichem Boden; b. von Elsässer Krapp von kalkarmem Boden und c. von seeländischem Krapp: Krapp.

(1) J. pr. Chem. XCV, 211; Bull. soc. chim. [2] IV, 411. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 345.

Krapp.

	a.	b.	c.	XX.	XVI.	XVII.	XIX.
Aschenprocente	8,25	8,42	—	8,87	8,80	8,80	5,25
Kali	29,68	27,47	3,42	35,86	34,47	39,20	39,19
Natron	11,90	0,09	25,76	0,00	4,47	2,34	5,72
Kalk	34,92	30,16	16,29	14,87	11,70	32,78	27,19
Magnesia . . .	3,76	3,79	3,17	15,01	20,42	4,86	7,09
Chlornatrium . .	7,85	22,52	12,58	18,86	7,45	4,25	5,49
Phosphorsäure .	5,32	4,76	16,84	10,76	11,49	8,15	9,14
Schwefelsäure .	3,72	2,21	2,86	1,99	1,70	2,17	3,89
Eisenoxyd . .	1,19	3,47	2,67	0,93	3,19	0,95	0,69
Kieselsäure . .	1,66	5,53	16,41	1,72	5,11	5,30	1,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Petzholdt folgert aus diesen Zahlen, dafs die Krappwurzel (auch die Asche des Krappsamens enthält 30 pC. Kali) dem Boden vorzugsweise Kali entziehe, und dafs demnach kalireicher Dünger der geeignetste sei. — Analysen des zum transkaukasischen Krappanbau benutzten Bodens gaben nachstehende Resultate: VIII. durch Krapp erschöpfter Boden, Kuba, Chutor Minachuri; X. Seit 2 Jahren mit Krapp bepflanzter Boden, ebendaher; XIV. Boden, südlich von Derbent; XVIII. Boden von Derbent, zu dem Krapp XVII; XX. Boden von Derbent, zu dem Krapp XIX.

	VIII.	X.	XIV.	XVIII.	XX.
Organ. Subst. in 100 Th.	5,58	7,10	6,71	5,15	4,44
Unlösliches	73,80	62,64	72,13	84,67	84,10
Thonerde	3,45	6,08	7,54	8,44	9,06
Eisenoxyd	8,58	6,59			
Kieselsäure	1,10	10,40	5,80	4,76	4,75
Schwefelsäure	0,08	0,10	0,10	0,03	0,03
Phosphorsäure	0,10	0,37	0,19	0,06	0,10
Kalk	5,14	5,82	6,92	0,54	0,45
Magnesia	1,40	1,50	1,75	0,83	0,83
Kali	0,62	0,93	0,48	0,57	0,57
Natron	—	0,31	0,06	0,07	0,09
Chlornatrium	0,03	0,08	0,02	0,01	0,01
Kohlensäure	5,70	5,28	5,06	0,02	0,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Das bei Ung. Altenburg als Futterpflanze gebaute Moharheu (*Setaria germanica*) enthält nach Moser's (1) Analyse in 100 Th. A. an den Futterwerth bedingenden Bestandtheilen, B. in der Asche : *Setaria germanica.*

	Wasser	Asche	Proteïn-stoffe	Faser	Aether-extract	Stickstofffr. Extractstoffe
A.	11,17	5,67	7,3	32,26	2,42	41,17.

	SiO_3	SO_3	PO_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	NaCl
B.	25,59	3,58	6,62	1,26	9,51	11,72	33,90	3,91	3,88.

E. Dietrich (2) erhielt bei der Analyse der Asche von *Anthyllis vulneraria* die Zahlen A., und berechnet daraus durch Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle die Zusammensetzung B. und für die ganze lufttrockene Pflanze die Zusammensetzung C. *Anthyllis vulneraria.*

	SiO_3	CaO	Fe_2O_3	PO_5	KCl	KO	MgO	SO_3	CO_2	X*)	Summe
A.	1,8	34,0	1,5	5,9	2,5	21,5	2,4	1,5	25,5	3,5	100,1

*) Kohle und Sand.

	SiO_3	CaO	Fe_2O_3	PO_5	KCl	KO	MgO	SO_3	Summe
B.	2,53	47,82	2,11	8,30	3,52	30,23	3,38	2,11	100,00

	SiO_3	CaO	Fe_2O_3	PO_5	KCl	KO	MgO	SO_3	HO	Org. Subst.	Summe
C.	0,17	3,15	0,14	0,54	0,28	1,99	0,22	0,14	14,02	79,40	100,00

J. Fittbogen (3) analysirte die Asche der verschiedenen Theile des gemeinen Rohrschilfs (*Phragmites communis*) mit nachstehendem Resultat für 100 Th. Trockensubstanz : *Phragmites communis.*

Bestandtheile	Rispe	Stengel	Obere Blatt-scheiden	Obere Blätter	Untere Blatt-scheiden	Untere Blätter	Im Wasser befindliche Stengel	Wurzelstock mit Knospen
Aschenproc.	6,360	4,780	16,670	12,390	14,010	16,560	4,840	6,070
SiO_3 . . .	2,480	3,170	12,950	8,200	10,250	9,890	2,860	3,500
PO_5 . . .	0,600	0,270	0,355	0,620	0,275	0,560	0,270	0,240
CaO . . .	0,398	0,110	0,450	0,810	0,396	1,420	0,082	0,170
MgO . . .	0,220	0,120	0,059	0,190	0,150	0,260	0,070	0,098
Fe_2O_3 . . .	0,070	0,090	0,065	0,110	0,190	—	—	0,044
KO . . .	1,910	0,820	2,220	1,620	1,940	2,450	1,290	1,270
NaO . . .	0,031	0,033	0,089	0,039	0,068	0,008	0,029	0,109

(1) Landw. Versuchsstationen VII, 432. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 147 ff. — (3) Landw. Versuchsstationen VII, 302; Bemerkungen von W. Knop bezüglich der Vertheilung der Kieselsäure, ebendas. 434.

Phormium tenax.

A. Adriani (1) fand bei einer Analyse A. der Samen, B. der Kapseln von *Phormium tenax* in 100 Th. :

	Wasser	Fettes Oel	Wachsartiges Fett	Harz	Gummi, Schleim etc.	Eiweifsartige Subst.	Holzfaser	Asche
A.	8,01	20,08	—	3,80	14,32	18,28	30,96	4,53
B.	10,70	—	1,00	2,55	24,00	6,92	47,98	6,90

Fucus-Arten.

Eug. Marchand (2) hat die nachstehenden, südlich vom Hafen von Fécamp gesammelten Fucus-Arten auf ihre Aschenbestandtheile untersucht; A. frische Pflanze; B. Asche :

		Fucus siliquosus	Fucus vesiculosus	Fucus serratus	Fucus saccharinus	Fucus digitatus
A.	Organ. Materie	231,83	221,56	185,82	232,61	164,35
	Asche	29,77	40,94	42,08	37,39	35,65
	Wasser	738,40	737,50	772,10	730,00	800,00
		1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00
B.	Kali	15,156	6,075	7,540	7,929	6,620
	Natron	15,226	19,938	27,991	23,757	25,818
	Kalk	9,954	14,203	9,208	10,760	9,740
	Magnesia	7,424	6,248	4,181	5,141	5,846
	Eisen- u. Manganoxyd	2,346	1,078	0,682	0,953	0,224
	Chlor	36,622	25,389	26,053	28,134	32,372
	Jod	0,659	0,719	0,834	2,730	5,352
	Brom	0,641	0,603	1,007	0,246	0,774
	Phosphorsäure	2,899	2,175	2,318	4,208	3,052
	Schwefelsäure	17,589	25,584	18,242	19,006	12,354
	Kohlensäure	1,669	2,630	5,673	2,585	2,772
	Kieselsäure	1,476	2,553	1,300	1,112	3,018
		107,661 *)	107,095	106,029	106,556	107,942

*) Die überschüssigen Procente sind als mehr berechneter Sauerstoff abzuziehen.

Sargassum bacciferum.

Die 20,3 pC. der getrockneten Pflanze betragende Asche von *Sargassum bacciferum* enthält nach B. Corenwinder (3) in 100 Th. :

NaCl	KO	NaO	MgO	CaO	SO_3	CO_2	PO_5	SiO_2 *)
41,750	2,685	9,557	12,397	12,774	12,518	4,827	1,026	2,471

*) Nebst Eisenoxyd.

(1) Chem. News XI, 112. — (2) J. pharm. [4] II, 276. — (3) Compt. rend. LX, 1247; Bull. soc. chim. [2] IV, 121; J. pharm. [4] III, 47; Chem. Centr. 1865, 879; Zeitschr. Chem. 1866, 160.

Nach von W. Knop (1) mitgetheilten Versuchen enthielt eine in Algier gesammelte eſsbare Flechte (*Chlorangium Jussuffii Link*) in 100 Th.: Flechten.

Oxals. Kalk	Aschenbestandtheile *)	Organische Substanz **)
22,80	20,72	56,48

*) Nach Abzug des nur an Oxalsäure gebundenen (10,2 pC. betragenden) Kalks. — **) Mit 2,4 pC. Stickstoff.

Die Analyse der Asche A. von *Gyrophora pustulata*, B. von *Ramalina fraxinea* (beide von Quarzporphyr); C. *Ramalina fraxinea* (von Pappelrinde) ergab :

	PO_5	SO_3	CaO	MgO	KO	Fe_2O_3	Al_2O_3	X *)	Summe (Aschenproc.)
A.	0,328	0,287	0,031	0,068	0,487	0,121	0,344	2,634	4,300
B.	0,400	0,648	0,432	0,076	0,603	0,156	0,031	0,378	2,724
C.	0,478	0,508	0,342	0,080	0,182	0,517		2,993	5,100

*) In Säuren Unlösliches (Kieselsäure und Sand); aus der Differenz.

Gyrophora pustulata (mit 4,3 pC. Asche) gab an Aether, neben gelbem Harz, eine weiſse Säure von den Eigenschaften der Gyrophorsäure; *Parmelia conspersa* (mit 16,5 pC. Asche) gab eine schwefelgelbe Säure (wahrscheinlich Usninsäure) und *Parmelia scruposa* (mit 61,0 pC. Asche) eine neue, kleinkrystallinische Säure, welche sich mit kaltem Barytwasser dunkelblau färbte und beim Erhitzen damit wieder farblos wurde.

Sicard und Schoras (2) geben an, aus verschiedenen giftigen Pilzen (Champignons) eine mit Säuren verbindbare basische Substanz isolirt zu haben, deren Salze schon in geringer Menge und mit denselben Symptomen wie das Curarin für Frösche und Hunde tödtlich wirkten. Pilze.

(1) Landw. Versuchsstationen VII, 436. — (2) Compt. rend. LX, 847; Bull. soc. chim. [2] III, 475.

Proteïnkörper und ihre Umsetzungsproducte. Albumin.

Nach Schwarzenbach (1) werden schwach alkalisch reagirende Lösungen der Proteïnkörper durch Kaliumplatincyanür nicht gefällt, bei Gegenwart von freier Essigsäure entstehen jedoch sogleich reichliche, im Ueberschufs des Fällungsmittels lösliche Niederschläge, die sich in Flocken oder als zusammenhängendes, leicht auswaschbares Coagulum von der Flüssigkeit trennen, und die am besten im feuchten Zustande von dem Filtrum abzulösen sind, da sie beim Trocknen traganthähnlich, zuletzt durchsichtig und glasartig werden, gleichgültig ob das Trocknen an der Luft, über Schwefelsäure oder in der Wärme geschieht. Durch Schwefelwasserstoff werden diese Niederschläge nicht zersetzt; beim Glühen hinterlassen sie reines Platin, aus dessen Gewicht sich das Atomgewicht des Proteïnkörpers (in der Annahme, dafs dieser mit PtCy, CyH verbunden sei) berechnen läfst. Für die Albumin- und Caseïnverbindung fand Schwarzenbach die nachstehenden Zahlen, aus welchen sich ergiebt, dafs das Atomgewicht des Caseïns genau halb so grofs ist, als das des Albumins :

Albuminverbindung			Caseïnverbindung		
		in 100 Th.			in 100 Th.
Platin	98,7	5,590	Platin	98,7	11,18
Cy + HCy	53,0	3,005	Cy + HCy	53,0	5,43
Albumin	1612,0	91,415	Caseïn	806,0	83,39

In dem Albumin fand Schwarzenbach 2,1 bis 2,2 pC., im Caseïn 0,9 bis 1,1 pC. Schwefel.

V. Subbotin (2) fand, wie früher Städeler (3), dafs bei der Einwirkung von übermangans. Kali auf Albumin kein Harnstoff entsteht und dafs zur völligen Oxydation (bei 50 bis 60°) auf 1 Th. Albumin etwa 3 1/3 Th.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 185; Zeitschr. Chem. 1865, 233; J. pr. Chem. XCVI, 311; Chem. Centr. 1865, 321; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 364; Zeitschr. anal. Chem. IV, 185; Bull. soc. chim. [2] IV, 152. — (2) Chem. Centr. 1865, 598; Zeitschr. Chem. 1865, 698; Bull. soc. chim [2] V, 70. — (3) Jahresber. f. 1857, 537.

übermangans. Salz erforderlich sind. Das bei der Destillation der oxydirten Masse übergehende Wasser reagirt schwach sauer, riecht nach Bittermandelöl und Valeraldehyd und bewirkt in Silbersalzen nur schwache Reduction. Dem Rückstand läfst sich durch Alkohol, neben syrupartigen Körpern, Benzoësäure (1,5 pC. des Albumins betragend) entziehen. Der Schwefelgehalt des Albumins geht bei der Oxydation vollständig in Schwefelsäure über. Das syrupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Product enthält mehrere, theils in Aether, theils in Alkohol lösliche Körper, über deren Natur die angestellten Versuche keinen bestimmten Aufschlufs gaben. Albumin.

G. Giannuzzi (1) hat über das Verhalten verschiedener Eiweifskörper gegen eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Mittheilungen gemacht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

A. Boettcher (2) beschreibt die Form der mikroscopischen Krystalle eines eiweifsartigen Körpers, welche sich nach Seiner Beobachtung beim langsamen Eintrocknen von menschlicher Samenflüssigkeit oder auch von Hühnereiweifs bilden.

E. Millon und A. Commaille (3) haben das Caseïn und eine gröfsere Anzahl seiner Verbindungen mit Säuren und Basen untersucht. Sie fanden, dafs die Milch das Caseïn in zwei Formen, als suspendirtes unlösliches und als in Lösung befindliches Caseïn enthält. Verdünnt man frische Milch mit 4 Vol. Wasser, so hinterläfst der abfiltrirte Rahm, nach der Behandlung mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff das ungelöste Caseïn als weifse Caseïn.

(1) Aus dem Arch. für pathol. Anat. XXXIV, 443 in Zeitschr. Chem. 1865, 749. — (2) Aus dem Arch. für pathol. Anat. XXXII, 525 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 262. — (3) Compt. rend. LX, 118, 859; LXI, 221; Bull. soc. chim. [2] III, 388; IV, 226; J. pharm. [4] I, 204; II, 144, 278; Zeitschr. Chem. 1865, 415, 641; Chem. Centr. 1865, 440, 653, 974; Chem. News XI, 291.

Caseïn. mehlige Masse, von ähnlichen Eigenschaften, wie das aus der filtrirten Milch mittelst Essigsäure gefällte. Die unlösliche Form enthält 14,87 pC. Stickstoff und ist wahrscheinlich eine Verbindung des Caseïns mit einer oder mehreren organischen Säuren; die lösliche Form enthält 17,18 pC. Stickstoff. Fällt man die mit 4 Vol. Wasser verdünnte Milch mit Essigsäure, so enthält das gebildete Coagulum die beiden Formen des Caseïns; zur Reindarstellung wird dasselbe wiederholt in Wasser vertheilt und abgepreſst, dann successiv mit Alkohol und reinem wasserfreiem Aether behandelt und bei 40 bis 50° getrocknet. Man löst dasselbe nun in verdünnter Natronlauge und gieſst die Lösung in die verdünnte Säure, deren Caseïnverbindungen man darstellen will; der abgepreſste, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag wird nochmals durch Auflösen in Natron, Fällen mit derselben Säure u. s. w. gereinigt. Die so erhaltenen Verbindungen des Caseïns mit verschiedenen Säuren ergaben die nachstehenden Formeln:

Salzs. Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, HCl
Caseïnplatinchlorid . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $PtCl_2$
Salzs. Caseïnplatinchlorid	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, HCl, $PtCl_2$
Salpeters. Caseïn . . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $NO_5 + 8\,HO$
Oxals. Caseïn	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $C_2O_3 + 5\,HO$
Phosphors. Caseïn . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $PO_5 + 4\,HO$
Arsens. Caseïn . . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $AsO_5 + 8\,HO$
Schwefels. Caseïn . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $SO_3 + 4\,HO$
Chroms. Caseïn . . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $CrO_3 + 8\,HO$.

Das salpeters. Salz verliert bei 115° 6, bei 130° 7 und bei 160° 8 Aeq. Wasser; das oxals. Salz bei 115° 3, bei 130° 4 und bei 150° 5 Aeq. Wasser; das phosphors. und arsens. Salz verlieren bei 130° den ganzen Wassergehalt, das schwefels. Salz bei 130° nur 3 Aeq. Diese Caseïnsalze bilden im Allgemeinen unlösliche geronnene Massen, welche in einem Ueberschuſs der Säure, namentlich aber in Weinsäure oder Citronensäure sich wieder lösen. Blausäure oder Gerbsäure erzeugen in der alkalischen Lösung des Caseïns keine Fällung. Gieſst man die alkalische

Auflösung von schwefels., phosphors. oder oxals. Caseïn in überschüssige verdünnte Salpetersäure, so fällt salpeters. Caseïn nieder, und umgekehrt liefert die Lösung des letzteren beim Vermischen mit überschüssiger Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefels. Caseïn. Die Lösung des schwefels. Caseïns in einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure giebt mit Platinchlorid einen der Formel $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, SO_3, HCl, $PtCl_2 + 4\,HO$ entsprechenden Niederschlag. Die Verbindungen des Caseïns mit Essigsäure, Jodwasserstoffsäure, Ueberchlorsäure und Schwefelblausäure werden durch Wasser zerlegt, und dieses Verhalten eignet sich, mit Anwendung des essigs. Salzes, zur Reindarstellung des Caseïns selbst. Man versetzt zu diesem Zweck verdünnte Milch mit Essigsäure, löst den mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenen Niederschlag in verdünnter Natronlauge, fällt abermals mit Essigsäure und trocknet den wie vorher gewaschenen Niederschlag im leeren Raum über Schwefelsäure. Das so gewonnene (lösliche) Caseïn ist ein weifses Pulver, welches nur einige Tausendtel Asche hinterläfst und sich nur wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol oder Aether löst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29} + 5\,HO$; es verliert bei 115° 3 Aeq. Wasser und wird bei 150° wasserfrei. Das unlösliche Caseïn unterscheidet sich von dem löslichen nur darin, dafs es 3 Aeq. Wasser enthält. — In mit Kali, Natron oder Ammoniak alkalisch gemachtem Wasser löst sich das Caseïn weit leichter auf als das Albumin, die gebildete Verbindung wird aber durch Alkohol nicht gefällt. Schüttelt man ein feinzertheiltes Gemenge von Caseïn und Magnesia mit Wasser und filtrirt nach $^1/_2$ Stunde die Flüssigkeit in starken Alkohol, so entsteht ein weifser, beim Trocknen hornartig werdender Niederschlag von der Formel $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, $2\,MgO + 4\,HO$. Mit Kupferoxydhydrat vereinigt sich die Caseïn-Magnesia leicht zu einem röthlichen, beim Trocknen dunkler werdenden

Caseïn.

Caseïn. Niederschlag, $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, CuO, 2 MgO. Die übrigen untersuchten Verbindungen haben die Formeln :

Caseïn-Kalk	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 5 CaO + 4 HO
Caseïn-Kupferoxyd-Kalk . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 3 CuO, 6 CaO
Caseïn-Baryt	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, BaO + 4 HO
Caseïn-Kupferoxyd-Baryt . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 3 CuO, 4 BaO + 7 HO
Caseïn-Kupferoxyd-Kali . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, CuO, 6 KO
Caseïn-Kupferoxyd-Natron .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 2 CuO, 5 NaO
Caseïn-Kupferoxyd-Ammoniak	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 3 CuO, NH_4O
Caseïn-Zinkoxyd-Kali . . .	$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, 2 ZnO, 7 KO.

Die Lösungen der Caseïn-Magnesia verändern sich nicht an der Luft, die der Kalk- und Baryt-Verbindungen trüben sich dagegen leicht unter Aufnahme von Kohlensäure. Die Doppelverbindungen des Caseïns mit Kupferoxyd und den Alkalien erhält man durch Vermischen der Auflösung von Kupferoxydhydrat in dem Caseïn-Alkali mit starkem Weingeist und Auswaschen des pechartigen Niederschlags mit absolutem Alkohol und zuletzt mit Aether. Gefälltes Zinkoxyd verbindet sich mit Caseïnkali zu einer elastischen Masse, die in Wasser zu einem dicken Schleim aufquillt und sich dann löst. Die Lösung wird nur durch ganz starken Alkohol gefällt und der Niederschlag ist nach dem Trocknen weifs und hornartig. Uebergiefst man ein inniges Gemenge von Caseïn und gelbem Quecksilberoxyd mit Ammoniak, so schwillt die heller werdende Masse auf und ist nach dem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, Alkohol und Aether eine Verbindung von 1 Aeq. Caseïn mit 2 Aeq. Quecksilberoxyd-Ammoniak, mit einem Gehalt von 38,93 pC. Quecksilber. Caseïn-Silberoxyd erhält man beim Vermischen von neutralem salpeters. Silber mit einer Lösung von Caseïn-Ammoniak als in Wasser unlöslichen, aber sehr leicht in Ammoniak löslichen weifsen Niederschlag, der im zerstreuten Licht gelb und im Sonnenlicht schwarz wird.

Käse. Brassier (1) untersuchte, wie Blondeau (2) aber

(1) Ann. ch. phys. [4] V, 270; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] III, 398; Chem. Centr. 1865, 888. — (2) Jahresber. f. 1864, 623.

mit Resultaten welche mehr Vertrauen verdienen, die Veränderungen, die der Käse beim Altern erleidet. Der zur Untersuchung verwendete Käse war aus abgerahmter, bei 35° durch Lab coagulirter Milch bereitet und in fünf je 300 Grm. schwere Portionen getheilt. I wurde im frischen Zustande untersucht; II und IV wurden ohne Zusatz von Salz, III und V mit je 15 Grm. innig beigemengtem Salz in einen Keller gebracht und nach zwei, vier oder sieben Monaten mit nachstehendem Ergebnifs der Analyse unterworfen : Käse.

	I.	II.	III.	IV.	V.	V.
	frisch	Nach 2 Monaten		Nach 4 Monaten		Nach 7 Monaten
		ungesalzen	gesalzen	ungesalzen	gesalzen	gesalzen
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Caseïn	96,21	83,10	78,60	85,01	80,10	67,06
Milchzucker	11,46	—	—	—	—	—
Leucin und andere in Alkohol lösliche Stoffe	—	21,18	15,75	18,67	18,28	33,42
Fette Substanzen	66,78	56,31	56,01	46,92	40,50	39,74
Unlösliche Salze	2,25	2,25	—	2,25	—	—
Kochsalz und andere Salze	—	—	15,53	—	16,75	16,50
Ammoniak	Spur	1,85	1,42	1,95	1,67	3,22
Wasser und flüchtige Substanzen	128,00	67,31	68,69	59,20	81,70	56,06
	300,00	232,00	236,00	214,00	239,00	216,00
Totalgehalt an Stickstoff	15,27	15,94	14,68	12,82	13,76	10,58

Die Analysen zeigen, im Widerspruch mit der Angabe von Blondeau, dafs der Fettgehalt der Käse nicht zunimmt, sondern in merklichem Verhältnifs sich vermindert.

O. Liebreich (1) hat aus der Gehirnsubstanz einen neuen Körper, das *Protagon*, in nachstehender Weise dargestellt. Man tödtet ein Thier durch Durchschneidung der Carotiden und perjicirt so lange Wasser durch die Protagon.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 29; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 588; J. pr. Chem. XCVI, 436; Zeitschr. anal. Chem. IV, 180; Chem. Centr. 1865, 666; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 376; Bull. soc. chim. [2] IV, 400; J. pharm. [4] III, 471; Sill. Am. J. [2] XL, 113.

Protagon. Arterien, bis die aus den Venen ablaufende Flüssigkeit farblos wird. Das so vom Blut befreite Gehirn wird nach Ablösung der Hirnhäute als feiner Brei mit Wasser und Aether geschüttelt und nach längerem Stehen bei 0° die Aetherschicht abgehoben. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Behandlung wird der gröfsere Theil des Cholesterins so wie die in Wasser löslichen Bestandtheile entfernt. Man filtrirt nun ab, erschöpft die auf dem Filter bleibende Masse durch 85 procentigen Weingeist bei 45° und kühlt das Filtrat auf 0° ab, wo sich ein reichlicher flockiger Niederschlag abscheidet, der nach dem Waschen mit kaltem Aether über Schwefelsäure im leeren Raum getrocknet und dann bei 45° in Weingeist gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen der klar filtrirten Lösung setzt sich das Protagon, $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$, in mikroscopischen Nadeln ab. Es bildet nach dem Trocknen ein leichtes, flockiges, in kaltem Alkohol und Aether schwerlösliches Pulver. Beim Erwärmen mit Alkohol über 55° löst es sich unter Zersetzung und Bildung eines ölartigen Körpers. In Berührung mit Wasser quillt es zu einer undurchsichtigen kleisterartigen Masse auf, die mit mehr Wasser eine opalisirende Lösung bildet. Mit concentrirten Lösungen von Chlorcalcium oder Kochsalz zum Sieden erhitzt, tritt Gerinnung ein. In Eisessig löst sich das Protagon zu einer klaren Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten ähnliche Krystalle wie die alkoholische Lösung absetzt. Schon unter 100° zersetzt es sich, und zwar rascher im trockenen als im feuchten Zustande. Beim 24stündigen Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Glycerinphosphorsäure, in eine neue, *Neurin* genannte Base und in mehrere fette Säuren, darunter wahrscheinlich Stearinsäure und eine andere krystallisirbare Säure, deren Bleisalz in Aether sich löst. Zur Abscheidung des Neurins wird die concentrirte, durch Kohlensäure vom Barytüberschufs befreite Lösung zur Fällung der Glycerinphosphorsäure mit Bleiessig vermischt und das Filtrat nach der Entfernung

des Bleies mit Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Oxalsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert bei der Digestion mit kohlens. Baryt und Wasser eine alkalische Flüssigkeit, aus welcher nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Verdampfen durch Platinchlorid das in Alkohol schwerlösliche Doppelsalz gefällt wird. Es krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen, übereinander geschobenen Tafeln und hat die Formel $G_5H_{13}N, HCl, PtCl_2$. Liebreich hält das Protagon für einen primären Bestandtheil des Gehirns und überhaupt für einen im Organismus sehr verbreiteten Körper; Er vermuthet, dafs die als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin oder phosphorhaltige Fette bezeichneten Körper nur Zersetzungsproducte des Protagons sind, und dafs diese noch unverändertes Protagon enthaltenden Zersetzungsproducte zur Bildung der als „Myelin“ bezeichneten mikroscopischen Formen Veranlassung geben (1). Protagon.

E. Eichwald jun. (2) untersuchte den von Ihm als *Mucin* (3) bezeichneten Schleimstoff der Weinbergsschnecke (*Helix pomatia*). Zur Darstellung des (auch in anderen schleimigen Flüssigkeiten, sowie in den Geweben höherer Thiere vorkommenden) Mucins werden die in kleine Stücke zerschnittenen und mit reinem Sand zu einem Brei zerriebenen Schnecken mit Wasser ausgekocht und das heifse (kein Eiweifs aber neben Mucin auch Eiweifspepton enthaltende) Filtrat mit überschüssiger Essigsäure versetzt. Der nach einigen Stunden abgeschiedene, schmutzig graue, flockige Niederschlag wird durch Decantiren mit essigsäurehaltigem Wasser (bis das Filtrat nicht mehr durch Gerbsäure getrübt wird), dann mit reinem Wasser ausge- Mucin.

(1) Vgl. hierüber die näheren Angaben von Liebreich in Zeitschr. f. anal. Chem. IV, 173. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 177; im Ausz. Chem. Centr. 1866, 209; Bull. soc. chim. [2] V, 308. — (3) Saussure und neuerdings Ritthausen (Jahresber. f. 1864, 625) nannten schon einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Weizenklebers Mucin.

Mucin. waschen und nun in der Kälte mit schwachem Kalkwasser digerirt. Die nach 24 Stunden abfiltrirte bräunliche Lösung wird abermals mit einem großen Ueberschuſs an Essigsäure gefällt und der wie vorher ausgewaschene Niederschlag unter Alkohol aufbewahrt. Die Gewinnung des Mucins aus schleimigen Flüssigkeiten (pneumonischem Auswurf) oder aus Geweben höherer Thiere geschieht in ähnlicher Weise. Das aus Schnecken bereitete, mit Alkohol gefällte Mucin ist eine flockige, bräunlichgelbe Substanz; das aus anderen schleimigen Flüssigkeiten oder Sehnen (1) bereitete ist dagegen immer weiſs oder graulichweiſs. Es ist in Wasser unlöslich, quillt aber darin sehr leicht und stark auf; concentrirte Kochsalzlösung begünstigt das Aufquellen, und die so erhaltene, weniger trübe Flüssigkeit schäumt beim Schütteln und setzt beim starken Verdünnen wieder einen Theil des Mucins ab. Auf Zusatz von Weingeist oder von wenig Säure zieht sich das in reinem Wasser vertheilte Mucin sogleich zu einem flockigen Niederschlag zusammen, der in Berührung mit Wasser wieder seine früheren Eigenschaften annimmt; in organischen Säuren oder verdünnten Mineralsäuren ist der Niederschlag ganz unlöslich, in concentrirten Mineralsäuren bildet sich eine klare, durch Alkalien wie auch durch Wasser wieder fällbare Lösung. In Alkalien oder alkalischen Erden löst sich das Mucin, ähnlich wie das Albumin, sehr leicht zu klaren Flüssigkeiten, welche (bei einem Ueberschuſs von Mucin) neutral reagiren und nicht durch Kohlensäure aber durch stärkere Säuren gefällt werden. In Mineralsäuren sind diese Niederschläge, namentlich bei Gegenwart von Chlornatrium, leichter löslich als das reine Mucin. Die Lösungen in Alkalien werden nicht in der Siedehitze, wohl aber durch Alkohol und durch Bleiessig gefällt. Mit einer Lösung von Quecksilber

(1) Vgl. Rollet im Jahresber. f. 1860, 567.

in Salpetersäure färbt sich das Mucin in der Wärme rosenroth, mit verdünnter Salpetersäure strohgelb; mit concentrirter Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche mit Ammoniak einen flockigen, im Ueberschufs mit brauner Farbe löslichen Niederschlag giebt. Die Analyse ergab für das bei 110° getrocknete und dann eine braune, schwer zerreibliche, leimähnliche Masse bildende Mucin die nachstehende procentische Zusammensetzung; es enthält weder Schwefel noch Aschenbestandtheile. Mucin.

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Mucin	48,94	6,81	8,50	35,75

Das Mucin dringt weder in alkoholischer Lösung noch im aufgequollenen, im Wasser vertheilten Zustande durch Pergamentpapier, während eine alkalische Albuminlösung eine wiewohl geringe Diffusibilität zeigt. In Berührung mit neutralen, sauren oder alkalischen Verdauungsflüssigkeiten erleidet das Mucin keine Veränderung; durch Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure oder mit ziemlich concentrirter Essigsäure zerfällt es unter Bildung eines in Wasser löslichen eiweifsartigen Körpers, der alle Eigenschaften von Panum's Acidalbumin (1) hat; gleichzeitig entsteht hierbei auch Traubenzucker. Zur Gewinnung des Acidalbumins kocht man reines, in Wasser aufgequollenes Mucin $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, bis die von dem entstehenden flockigen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit beim Neutralisiren mit einem Alkali kein (in Essigsäure unlösliches) Mucin mehr abscheidet. Kocht man das Mucin 1 bis 2 Stunden lang mit ziemlich concentrirter Essigsäure, so löst sich das entstehende Acidalbumin vollständig und läfst sich aus der braunen Lösung durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak abscheiden. Es ist nach dem Auswaschen mit concentrirtem essigs. Ammoniak, dann mit Alkohol, eine

(1) Jahresber. f. 1852, 691.

Mucin. braune flockige Substanz, die sich leicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalisalzen, in concentrirten Mineralsäuren oder Alkohol auflöst. Nach dem Trocknen ist es in Wasser und selbst in verdünnter Kalilauge unlöslich. Die wässerige, stark schäumende und opalisirende Lösung wird durch Kochen nicht verändert; sie wird durch verdünnte Mineralsäuren oder Essigsäure nur bei gleichzeitigem Zusatz einer concentrirten Salzlösung gefällt; sie giebt mit Weingeist, mit Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Kupfervitriol, salpeters. Silber, Bleizucker und Bleiessig Niederschläge, mit Ferrocyankalium nur bei Anwesenheit von etwas Säure. Die Analyse ergab für das Acidalbumin nachstehende, nur im Stickstoffgehalt von der des Albumins abweichende procentische Zusammensetzung:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
Acidalbumin	53,62	7,15	13,18	26,05

Beim längeren Kochen mit verdünntem Kalkwasser verwandelt sich das Mucin in einen sehr leicht löslichen und diffusiblen Körper. Eichwald bezeichnet dieses, auch in schleimhaltigen Flüssigkeiten des Thierkörpers vorkommende Umwandlungsproduct als *Schleimpepton*. Man erhält es durch Kochen der mit 3 Vol. Wasser verdünnten Auflösung des Mucins in überschüssigem Kalkwasser (bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Essigsäure gefällt wird), Entfernen des Kalks mit Kohlensäure und Vermischen des verdampften Filtrats mit absolutem Alkohol. Es ist eine graulichweifse, nach dem Trocknen gelbliche, leimartige Masse, welche sich sehr leicht in Wasser löst. Die wässerige, leicht durch Pergamentpapier gehende Lösung wird durch Säuren, Alkalien, neutrale Alkalisalze, Gerbsäure oder Metallsalze nicht verändert, nur Bleiessig bewirkt eine Fällung; sie zersetzt sich aber beim Kochen mit einer Säure (ohne Bildung von Zucker) unter Ausscheidung einer weifsen, körnigflockigen, vom Acidalbumin verschiedenen Substanz.

Thierischer Leim färbt sich, nach C. Lea (1), in einer sauren Auflösung von salpeters. Quecksilberoxyd nach und nach roth und löst sich dann bei gewöhnlicher Temperatur mit derselben (aber bei weniger als 0,5 pC. Leim kaum mehr sichtbaren) Farbe. Die Auflösung wird beim Kochen etwas dunkler, aber durch Zusatz von chlors. Kali sogleich blafsgelb. In salpeters. Quecksilberoxydul löst sich der Leim in der Siedehitze mit gelber Farbe. Metagelatin (wie es durch Auflösen von Leim in wässeriger Oxalsäure und Entfernen der letzteren durch Schütteln mit kohlens. Kalk als farblose, nicht in Fäulnifs übergehende Lösung erhalten wird) giebt mit saurem salpeters. Quecksilberoxyd einen flockigen Niederschlag, der wie die überstehende Flüssigkeit sich nach einiger Zeit roth färbt. Leim.

Die im Jahresber. f. 1864, 628 schon erwähnte Untersuchung von E. Cramer (2) über die Bestandtheile der Seide führte zu den nachstehenden Resultaten. Fibroïn läfst sich, aufser nach den von Mulder und von Städeler (3) angegebenen Methoden, auch auf folgende Weise erhalten. Gelbe Seide wird sechsmal je zwei bis drei Stunden lang im Papin'schen Digestor unter einem Druck von drei Atmosphären (bei 133°) mit Wasser extrahirt und der blafsgelbe stark glänzende Rückstand durch Behandlung mit starkem Weingeist vom Farbstoff und durch Aether von einer Spur einer fettähnlichen Materie befreit. Das ungelöst bleibende, 66 pC. der Seide betragende Fibroïn, $\Theta_{15}H_{23}N_5\Theta_6$, hat noch das Ansehen der entschälten Seide; es läfst sich leicht zerreifsen, aber nicht zu Pulver zerreiben. Es liefert beim anhaltenden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Tyrosin und Leucin auch Glycocoll, und zwar die letzteren in etwa fünfmal Seidesubstanz.

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 81; Zeitschr. Chem. 1865, 704; J. pr. Chem. XCVII, 58; Dingl. pol. J. CLXXX, 484. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 76; Zeitschr. Chem. 1866, 23; Chem. Centr. 1866, 1; Dingl. pol. J. CLXXX, 397. — (3) Jahresber. f. 1859, 598.

Seidesubstanz. größerer Menge als das Tyrosin. — Den *Seidenleim* oder das *Sericin* erhält man durch dreistündiges Kochen der Seide mit Wasser, Fällen der abgepreſsten Flüssigkeit mit Bleiessig und Zersetzen des ausgewaschenen und in heiſsem Wasser zertheilten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff. Die etwas verdampfte, von Schwefelblei gebräunte Flüssigkeit wird zuerst mit nur so viel Weingeist vermischt, daſs ein bleibender Niederschlag entsteht, und dann aus dem klaren Filtrat das Sericin durch weiteren Zusatz von Weingeist gefällt. Es bildet nach dem Auskochen mit Weingeist und Aether, Trocknen und Zerreiben ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, das mit Wasser stark aufquillt und sich in heiſsem Wasser leichter als gewöhnlicher Leim löst. Eine weniger als 1 pC. enthaltende Lösung gesteht beim Erkalten noch zu einer consistenten Gallerte, die aber durch anhaltendes Kochen, sowie auf Zusatz von Essigsäure, Kali oder Natron diese Eigenschaft verliert. Gerbsäure erzeugt einen weiſsen dickflockigen Niederschlag, gelbes und rothes Blutlaugensalz bewirken in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung keine Fällung, schwefels. Thonerde und die Salze der meisten schweren Metalle erzeugen Niederschläge, die zum Theil beim Erhitzen, sowie in einem Ueberschuſs der Fällungsmittel löslich sind. Die Analyse entspricht der Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$, die sich von der des Fibroïns durch einen Mehrgehalt von O und H_2O unterscheidet. Für die Bildung von Sericin aus Fibroïn durch Oxydation spricht die Thatsache, daſs das Fibroïn nach längerem Liegen an der Luft von Wasser und Essigsäure wieder angegriffen wird, dagegen stehen die Zersetzungsproducte durch Schwefelsäure nicht im Einklang mit dieser Annahme. Das Sericin liefert nämlich beim längeren Kochen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser kein Glycocoll und nur wenig Leucin, dagegen etwa 5 pC. Tyrosin und 10 pC. eines *Serin* genannten, dem Alanin nahe stehenden Körpers. Zur Darstellung des Serins in

größerer Menge kann eine rohe Seidenleimlösung angewendet werden. Die Seide wird, wie dieſs in den Färbereien häufig zum Entschälen geschieht, im Sack gedämpft, bis die Oberfläche hinreichend erweicht ist, und dann kurze Zeit in siedendes Wasser eingetragen. Um eine genügend concentrirte Leimlösung zu erhalten, behandelt man mehrere Portionen Seide mit derselben Quantität Wasser und verdampft dann die Flüssigkeit so weit, daſs sie 7 bis 8 pC. Seidenleim erhält. Sie wird mit $^1/_4$ Vol. Schwefelsäure vermischt, in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr 24 Stunden lang im Sieden erhalten und dann mit Kalk übersättigt. Aus dem von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure neutralisirten Filtrat scheiden sich beim Abdampfen zuerst Tyrosin und Gyps und dann zu Drüsen verwachsene Krystalle des Serins ab; zuletzt krystallisirt aus der syrupartigen Mutterlauge etwas Leucin. Das abgepreſste Serin wird zur weiteren Reinigung in 40 Th. kalten Wassers gelöst und die vom Tyrosin abfiltrirte, zur Ausfällung von etwas Kalk mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlens. Ammoniak vermischte Lösung zur Krystallisation verdampft. Der letzte Rest von färbender Substanz wird durch Vermischen der Lösung mit einigen Tropfen Bleiessig und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Serin, $Є_3H_7NΘ_3$, bildet farblose monoklinometrische, meist zu Drüsen oder Krusten verwachsene Krystalle. Sie sind hart und spröde, lösen sich bei 10° in 32 Th., bei 20° in 24,2 Th., reichlicher in heiſsem Wasser, aber nicht in Weingeist oder Aether. Die wässerige Lösung schmeckt schwach süſslich und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. *Serinkupfer*, $Є_3H_6CuNΘ_3$, bildet sich beim Kochen einer Lösung des Serins mit Kupferoxyd und schieſst aus der tiefblauen Lösung in Krystallen an, welche denen des Alaninkupfers ähnlich sind. Die Silberverbindung ist leicht zersetzbar, und auch die durch Kochen mit kohlens. Baryt entstehende Barytverbindung läſst sich nicht von constanter Zusammensetzung

Seidesubstanz.

Seide-substanz.

erhalten. In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Serin weit leichter als in Wasser und ohne dieselben zu neutralisiren. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Verdunsten neben Kalk und Schwefelsäure *salzs. Serin*, $C_3H_7NO_3$, HCl, in concentrisch gruppirten farblosen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, aber nur wenig in Weingeist lösen. Eine Verbindung mit Platinchlorid scheint nicht zu existiren. *Salpeters. Serin*, $C_3H_7NO_3$, NHO_3, wird aus dem salzs. Salz durch Zersetzung mit salpeters. Silber erhalten und krystallisirt neben Kalk und Schwefelsäure in leicht löslichen mikroscopischen Nadeln. Das schwefels. Salz ist ebenfalls krystallisirbar. Die Beziehungen des, das Radical der Glycerinsäure enthaltenden Serins zum Alanin und Cystin ergeben sich aus nachstehenden Formeln :



Das Serin liefert in der That bei der Behandlung der wässerigen Lösung mit salpetriger Säure syrupartige, durch die Analyse des Kalksalzes nachgewiesene Glycerinsäure.

Harnstoff.

J. Loschmidt (1) hat die Krystallformen der folgenden Harnstoffverbindungen bestimmt. *Bernsteins. Harnstoff*, $2\,CH_4N_2O$, $C_4H_6O_4$, bildet monoklinometrische sechsseitige Säulen von der Combination $\infty P\infty . 0P . \infty P . \infty P2 . + P\infty . + (P2)$. Es beträgt die Neigung von $\infty P\infty : 0P = 96^0 32'$; $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $68^0 20'$; $\infty P\infty : + P\infty = 129^0 4'$. Axenverhältniſs der Grundform a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,483 : 1 : 1,3646; spitzer Axenwinkel = $83^0 28'$. Die Krystalle sind glasglänzend, an beiden Enden abweichend und meistens mit unvollzähligen Flächen ausgebildet; sie be-

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 238; im Ausz. und mit theilweise abweichender Wahl der Axen Wien. acad. Anzeiger 1865, 130; Instit. 1865, 391.

sitzen unvollkommene Spaltbarkeit nach + (P 2). *Oxals. Harnstoff* s. S. 376. *Fumars. Harnstoff*, 2 GH_4N_2O, $G_4H_4O_4$, krystallisirt aus einer Lösung von 1 Molecül Fumarsäure und 2 Molecülen Harnstoff in flachen sechsseitigen monoklinometrischen Prismen mit dem Axenverhältniſs a : b : c = 1,5877 : 1 : 1,3688 und dem spitzen Axenwinkel = 71°46′. Es wurde beobachtet die Combination ∞ P . ∞ P ∞ . ∞ P 2 . (P ∞), und die Neigung von ∞ P : ∞ P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 67°6′; (P ∞) : (P ∞) an der Hauptaxe = 75°8′; ∞ P ∞ : (P ∞) = 101°. Eine Richtung deutlicher Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. *Neutraler maleïns. Harnstoff*, 2 GH_4N_2O, $G_4H_4O_4$, krystallisirt aus einer Lösung von Maleïnsäure in überschüssigem Harnstoff schwierig in monoklinometrischen rectangulären Säulen ∞ P ∞ . (∞ P ∞), deren Kanten durch die stark gestreiften Prismenflächen ∞ P schwach abgestumpft sind und an welchen die Fläche — P ∞ die Endigung bildet. Annähernde Messungen ergaben die Neigung von (∞ P ∞) : ∞ P = 109°; — P ∞ : ∞ P ∞ = 120°. Die Krystalle sind nach — P ∞ vollkommen spaltbar. *Saurer maleïns. Harnstoff*, GH_4N_2O, $G_4H_4O_4$, bildet kurze dicke monoklinometrische Säulen, welche vorwiegend die Flächen (∞ P ∞) . (P ∞) — 2 P ∞, zuweilen auch untergeordnet + P und — 2 P 1/6 zeigen. Es ist (∞ P ∞) : (P ∞) = 112°16′; (P ∞) : 2 P ∞ = 124°20′; + P : + P = 142°20′. Axenverhältniſs a : b : c = 0,61988 : 1 : 0,40948; spitzer Axenwinkel = 89°20′. Spaltbarkeit parallel (P ∞). *Saurer äpfels. Harnstoff*, GH_4N_2O, $G_4H_6O_5$, bildet sechsseitige Tafeln von diamantartigem Glasglanz, welche gleichfalls dem monoklinometrischen System angehören und die Flächen ∞ P ∞ . 0 P . — P ∞ . + P, zuweilen noch untergeordnet ∞ P 2 in Combination zeigen. Es ist die Neigung von ∞ P ∞ : + P = 70°; ∞ P ∞ : — P ∞ = 141°20′; + P : + P = 75°20′; der spitze Axenwinkel = 74°50′; das Axenverhältniſs a : b : c = 1,7113 : 1 : 1,5632. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit parallel

Harnstoff.

Harnstoff. — $P \infty$. *Weins. Harnstoff*, $2\,\mathrm{CH_4N_2O}$, $\mathrm{C_4H_6O_6}$, bildet sechsseitige Prismen des rhombischen Systems, mit den Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . P . \bar{P} \infty$. Das Makropinakoïd tritt nur untergeordnet auf und die Octaëderflächen sind niemals vollzählig. Es ist $\infty P : \infty P$ im makrodiagonalen Hauptschnitt $= 70^0 44'$; $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 91^0 32'$, entsprechend dem Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1 : 1,409 : 0,9736 = 0,70972 : 1 : 0,69098. Nach $\infty \bar{P} \infty$ sind die Krystalle unvollkommen spaltbar. *Citrons. Harnstoff*, $2\,\mathrm{CH_4N_2O}$, $\mathrm{C_6H_8O_7}$, krystallisirt in glasglänzenden sechsseitigen Säulen des triklinometrischen Systems. Beobachtet wurden die Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . 0P . \infty \bar{P}'2 . {}^1/_2{}'\breve{P}{,}\infty . P'$, und die Neigungen $\infty \breve{P} \infty : \infty \bar{P} \infty = 83^0 20'$; $\infty \breve{P} \infty : 0P = 86^0 40'$; $\infty \bar{P} \infty : 0P = 74^0 56'$; $\infty \breve{P} \infty : P' = 119^0 40'$; $0P : P' = 121^0 26'$. Es ist demnach das Axenverhältnifs a (Makrodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0986 : 1 : 0,94407 und der spitze Winkel von a : c = $84^0 44'$; von a : b = $82^0 11'$; von b : c = $74^0 24'$. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach 0P. *Galluss. Harnstoff*, $\mathrm{CH_4N_2O}$, $\mathrm{C_7H_6O_5}$, krystallisirt in bernsteingelben vierseitigen fast rechtwinkeligen Säulen des monoklinometrischen Systems, mit den Flächen $0P . \infty P . (P \infty)$ und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 91^0 4'$; $0P : \infty P = 103^0 28'$; $(P \infty) : (P \infty)$ an der Hauptaxe $= 93^0 28'$. Verhältnifs von a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1,0384 : 1 : 0,9958; spitzer Axenwinkel $= 70^0 57'$. Die Krystalle sind spröde und bröckelich, meistens unvollständig ausgebildet und ohne deutliche Spaltungsrichtung. *Parabans. Harnstoff*, $\mathrm{CH_4N_2O}$, $\mathrm{C_3H_2N_2O_3}$, krystallisirt in spröden vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems mit den Flächen $\infty \breve{P} \infty . \infty P . \breve{P} \infty$ und den Neigungen $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 128^0 16'$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 134^0 36'$. Verhältnifs von a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,7888 : 1 : 0,98613. Eine Richtung deutlicher Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Goëmin.

Das Perlmoos oder Caragheen (*Fucus crispus* L.), welches an den Küsten der Bretagne und der Normandie in großer Menge wächst, enthält nach Ch. Blondeau (1) einen stickstoffreichen Körper, das *Goëmin* (von dem französischen Namen der Pflanze Goëmon). Zur Darstellung des Goëmins kocht man die Alge einige Stunden lang mit destillirtem Wasser, vermischt dann die gebildete schleimige, beim Erkalten gelatinirende Lösung mit Alkohol, löst den Niederschlag nochmals in Wasser und verdampft im Wasserbade. Das Goëmin bleibt in dünnen, der Hausenblase ähnlichen Blättchen zurück, welche wie diese mit kaltem Wasser aufquellen. Es ist neutral, geschmack- und geruchlos und in der wässerigen Lösung weder durch Gerbsäure, noch durch Alaun oder Bleizucker fällbar. Es löst sich in Kali und namentlich beim Erwärmen auch in Salzsäure; es liefert beim Kochen mit Schwefelsäure kein Glycocoll, aber mit Salpetersäure Oxalsäure. Die Analyse ergab die nachstehende (unwahrscheinliche) Zusammensetzung :

	C	H	N	S	O	Summe
Goëmin	21,80	4,87	21,36	2,51	49,46	100,00

Thierchemie. Function der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel.

L. Playfair (2) bespricht in einer Abhandlung „über die Beziehungen der Nahrung zur Arbeit" die Function der stickstoffhaltigen Nahrungsmittel als einer Quelle zur Erzeugung dynamischer Effecte im Organismus.

(1) Compt. rend. LX, 860; J. pharm. [4] II, 159; Bull. soc. chim. [2] III, 471; J. pr. Chem. XCVIII, 249; Zeitschr. Chem. 1865, 417; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 380. — (2) On the food of man in relation to his useful work; Edinburgh 1865; Chem. News XI, 221, 284, 246, 258; im Ausz. Pharm. J. Trans. [2] VII, 30.

Respiration.

M. Pettenkofer (1) zeigt in einer Besprechung der chemischen Untersuchungen von J. Reiset (2) über die Respiration von landwirthschaftlichen Hausthieren, daſs diese Untersuchungen in keiner Weise zu dem Schluſs berechtigen, der Stickstoff der Luft nehme an dem Stoffwechsel Antheil.

Entwickelung der Seidenwürmer.

E. Péligot (3) hat im Verfolg Seiner physiologisch-chemischen Studien über die Seidenwürmer (4) auch die Beziehungen zwischen der in der Nahrung enthaltenen und der von der Raupe nach ihrer vollständigen Entwickelung aufgenommenen organischen Substanz, durch Bestimmung des Gesammtgewichtes und der Zusammensetzung der gegebenen Maulbeerblätter, der ausgebildeten Thiere, ihrer Entleerungen und der Blattreste, untersucht. Wir stellen in dem Folgenden die wesentlichsten Daten zusammen, welche in Seinem bis jetzt nur auszugsweise vorliegendem Bericht in Bezug auf zwei Culturen, A. vom Jahre 1851; B. vom Jahre 1865, die letztere mit japanischen Eiern, enthalten sind. Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf die bei 110° getrockneten Substanzen.

		Maulbeerblätter Grm.	Seidenwürmer Grm.	Entleerungen Grm.	Blattreste Grm.	Summe Grm.	Unterschied Grm.
A.	Kohlenstoff	115,88	9,69	41,16	59,47	110,31	—5,56
	Wasserstoff	15,66	1,41	5,62	8,03	15,06	—0,60
	Stickstoff	8,79	1,93	2,26	4,51	8,70	—0,09
	Sauerstoff	93,81	5,30	35,41	48,19	88,90	—4,91
	Unorg. Substanzen	30,70	1,81	13,52	15,77	31,10	+0,40
	Im Ganzen	264,84	20,14	97,97	135,97	254,08	—10,76
B.	Kohlenstoff	9,944	1,473	4,026	3,633	9,132	—0,812
	Wasserstoff	1,422	0,219	0,539	0,541	1,299	—0,123
	Stickstoff	0,938	0,284	0,321	0,334	0,939	+0,001
	Sauerstoff	8,392	0,975	3,512	3,088	7,577	—0,817
	Unorg. Substanzen	3,054	0,305	1,707	1,116	3,128	+0,074
	Im Ganzen	23,750	3,256	10,105	8,712	22,075	—1,677

(1) Zeitschr. f. Biologie I, 33. — (2) Jahresber. f. 1849, 514; f. 1863, 637. — (3) Jahresber. f. 1851, 582; f. 1852, 699; f. 1858, 574. — (4) Compt. rend. LXI, 866; Bull. soc. chim. [2] VI, 33.

Entwickelung der Seidenwürmer.

Zwei Bestimmungen, die besonders in Bezug auf den Stickstoffgehalt ausgeführt wurden, ergaben :

		Maulbeerblätter Grm.	Seidenwürmer Grm.	Entleerungen Grm.	Blattreste Grm.	Summe Grm.	Unterschied Grm.
C.	Gesammtgewicht	55,921	4,377	9,270	40,260		
	Stickstoff . . .	2,460	0,384	1,747	0,318	2,449	—0,011
D.	Gesammtgewicht	149,12	14,550	48,044	78,726		
	Stickstoff . . .	5,964	1,455	1,572	2,928	5,955	—0,009

Der Vergleich dieser Zahlen ergiebt, dafs ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz der Blätter von der Seidenraupe bei ihrer Entwickelung aufgenommen und assimilirt wird, und dafs daher die Entleerungen des Thieres verhältnifsmäfsig wenig Stickstoff enthalten, an Mineralsubstanzen und an Sauerstoff dagegen reich sind. Den beträchtlichen Verlust an Kohlenstoff betrachtet Péligot als durch den Athmungsprocefs in der Form von Kohlensäure abgeschieden (auf je 100 Th. Kohlenstoff, welche die Raupe aus den Blättern aufnimmt, verbraucht sie 40 andere Theile für die Respiration); der Verlust an Wasserstoff und Sauerstoff, deren Mengen sich in allen Versuchen nahezu wie 1 : 8 verhalten, läfst sich durch die Abscheidung in der Form von Wasserdampf erklären. Der variable und in einigen Versuchen ganz unerhebliche Verlust an Stickstoff ist dagegen auf Rechnung der unvermeidlichen Versuchsfehler zu setzen. Péligot schliefst daher, dafs bei der Entwickelung der Seidenraupe kein freier Stickstoff und sehr wahrscheinlich auch kein freier Wasserstoff ausgeschieden wird.

Luft der Schwimmblase.

A. Moreau (1) hat im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen (2) über die Zusammensetzung der Luft der Schwimmblase dargethan, dafs nach Durchschneidung des sympathischen Nervs, der mit den zur Schwimmblase gehenden Arterien in Verbindung steht, eine Zunahme

(1) Compt. rend. LX, 405; Instit. 1865, 58. — (2) Jahresber. f. 1863, 642.

des Sauerstoffs in der Schwimmblase eintritt. Bei mehreren Schleihen ergab sich der nachstehende Sauerstoffgehalt in 100 Th. der Luft, als dieselbe in der angegebenen Zeit nach der Operation untersucht wurde.

	nach 5 Tagen	15 Tagen	17 Tagen	26 Tagen
Sauerstoff	10	12	17	27

Gase des Bluts.

A. Estor und C. Saintpierre (1) folgern aus Untersuchungen über den Sitz der respiratorischen Oxydationen, dafs der von den Lungen aufgenommene Sauerstoff in dem ganzen Circulationsstrom und selbst im arteriellen System oxydirend wirke; das Capillarsystem und namentlich das der Muskeln begünstige die Oxydation nur durch Verlangsamung des Blutstroms. Für 100 Vol. Hundeblut fanden sie nachstehenden, mit der Entfernung vom Herz sich vermindernden Sauerstoffgehalt :

	Carotis-arterie	Nieren-arterie	Milz-arterie	Crural-arterie	Crural-vene
Sauerstoff	21,06	18,22	14,38	7,62	2,40

Al. Rollet (2) hat Versuche über „thatsächliche und vermeintliche Beziehungen des Blutsauerstoffs" mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Wirkung respirirter Gase und Dämpfe.

L. Hermann (3) bestätigt durch eine Reihe von Versuchen über die physiologische Wirkung des Stickstoffoxyduls die Angabe von Davy, dafs Thiere in reinem Stickstoffoxydul nach wenigen Augenblicken asphyctisch sterben, wenn man sie nicht schnell wieder an die Atmosphäre bringt. In einer Mischung von 4 Vol. Stickstoffoxydul und 1 Vol. Sauerstoff können dagegen die Thiere beliebig lange und ohne auffallende Erscheinung athmen. Das Stickstoffoxydul wird von venösem, sowie von gasfreiem Blut ohne Zersetzung und nur in einer dem Wassergehalte des letzteren entsprechenden Menge aufgenommen; die Blutkörperchen haben demnach kein spec. Bindever-

(1) Compt. rend. LX, 932; Bull. soc. chim. [2] III, 412. — (2) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 246. — (3) Aus Reichert's und Dubois-Reymond's Arch. 1864, 521 in Chem. Centr. 1865, 1121.

Wirkung respirirter Gase und Dämpfe.

mögen für das Gas und dieses kann bei Thieren oder Menschen den Sauerstoff in keiner Weise ersetzen. Beim Menschen bewirkt das eingeathmete reine Gas zuerst Beklommenheit, starkes Trommeln in den Ohren, Erscheinungen des Rausches und dann Bewufstlosigkeit mit Aufhören des Pulses und der Respiration. Beim Einathmen eines Gemenges von Stickstoffoxydul (4 Vol.) und Sauerstoff (1 Vol.) zeigt sich immer der von Davy beschriebene Rausch, dessen Erscheinungen mit häufiger Wiederholung sich bedeutend abschwächen. — Stickstoffoxydgas wird nach Hermann (1) eben so wie Sauerstoff oder Kohlenoxyd, und zwar in gleichem Volum wie diese Gase, vom Hämaglobin gebunden. Die entstehende Verbindung hat dieselbe Krystallform wie das Sauerstoff- oder Kohlenoxyd-Hämaglobin, sie ist weniger leicht zersetzbar als diese und ebenfalls nicht dichroïtisch.

Demarquay (2) hat durch Versuche an Kaninchen gezeigt, dafs 40 bis 50 Centiliter Schwefelwasserstoffgas in das Zellgewebe injicirt das Thier in etwa 2 Minuten, 10 Centiliter in 10 Minuten tödten. Schon nach 25 Secunden ist das Gas in der ausgeathmeten Luft wahrnehmbar.

B. W. Richardson (3) folgert aus einer Reihe von Versuchen, dafs das durch die Lunge, den Magen oder die Haut in den Organismus eingeführte salpetrigs. Amyl, ohne Bewufstlosigkeit zu bewirken, die Herzbewegung Anfangs bedeutend beschleunige und dann eben so verlangsame.

Blut. (Eisengehalt.)

J. Pelouze (4) bestimmte nach dem im analytischen Theil dieses Berichtes mitgetheilten Verfahren den Eisengehalt des Blutes des Menschen und verschiedener Thiere.

(1) In der S. 662 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. LX, 724. — (3) Rep. 34 Br. Assoc., Reports, 120. — (4) Compt. rend. LX, 880; Instit. 1865, 646; Bull. soc. chim. [2] III, 431; Chem. Centr. 1865, 646; Zeitschr. Chem. I, 478; J. pr. Chem. XCVIII, 58.

100 Grm. Blut enthalten danach (im Maximum und Minimum der Resultate) an Eisen in Grm. :

	Mensch	Ochse	Schwein	Gans	Truthahn	Huhn	Ente	Frosch
Eisen	0,0537	0,0540	0,0595	0,0868	0,0386	0,0857	0,0844	0,0425
	0,0506	0,0480	0,0506	0,0347	0,0388		0,0842	

Verhalten des Bluts gegen Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffgas hebt, nach F. Hoppe-Seyler (1), beim andauernden Einleiten in defibrinirtes Blut die Absorptionsstreifen des letzteren nicht auf. Es erscheint dagegen ein neuer Streif im Roth, welcher bei weiterer Verdünnung mit Wasser früher verschwindet, als die dem Hämatoglobulin eigenthümlichen Absorptionsstreifen. Nur wenn das Blut Sauerstoff enthält, tritt unter Abscheidung von Schwefel die schmutziggrüne Färbung auf; das Hämatoglobulin wird durch Schwefelwasserstoff erst bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff allmälig zerstört. Hoppe-Seyler folgert hieraus : 1) dafs der im Blut enthaltene Sauerstoff als Ozon wirke; 2) dafs, wie auch Bernard annimmt, das Schwefelwasserstoffgas nur giftig wirke, wenn es in den arteriellen Blutstrom gelangt, und dafs das in die Venen injicirte Gas ohne Schaden durch die Lungen ausgeschieden werden könne; 3) verhindere das eingeathmete Schwefelwasserstoffgas die Ernährung der Organe durch arteriellen Sauerstoff, nicht allein durch Aufnahme des letzteren, sondern auch durch Verstopfungen der Capillaren durch den ausgeschiedenen Schwefel; und 4) zeige sich, dafs bei der Oxydation des Schwefelwasserstoffs auch das Hämotoglobulin allmälig zerstört werde. — Arsenwasserstoff scheine sich ganz ähnlich wie Schwefelwasserstoff zu verhalten.

J. A. R. Newlands (2) fand eine krystallinische Masse, die sich beim Trocknen von Blut aus den sich entwickelnden Dämpfen gebildet hatte, fast ganz aus schwefels. Ammoniak bestehend. Das Blut wird, um es

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 514. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 340.

in gröfserem Mafsstabe zu trocknen, durch eingeleiteten Dampf erhitzt, dann abgeprefst und auf heifsen eisernen Platten eingetrocknet. Hierbei entwickelt sich etwas Ammoniak und Spuren von Schwefelwasserstoff, die zur Bildung des erwähnten Absatzes Veranlassung geben.

Hämaglobin.

F. Hoppe-Seyler (1) ergänzt die Mittheilungen von Stokes (2) über das optische Verhalten des Blutfarbstoffs (Hämaglobins) durch nachstehende weitere Beobachtungen. 1) Leitet man in frisches, mit Wasser verdünntes Blut mehrere Stunden lang Kohlensäure, so verschwinden *meist*, wie es auch Stokes angiebt, die beiden Absorptionsstreifen des Hämaglobins und zugleich erhellt sich das Spectrum im Blau. In allen Fällen stellt sich beim längeren Einleiten von Kohlensäure bei dicken Schichten concentrirter Lösungen ein Absorptionsstreifen ein zwischen den Linien C und D, näher bei C, welcher dem Hämatin in saurer Lösung entspricht. 2) Läfst man Essigsäure oder Weinsäure auf frische Blutlösung einwirken, so tritt die Zerlegung des Hämaglobins ein, indem der gebundene Sauerstoff desselben wenigstens theilweise verschwindet, aber nicht frei wird. Eben so wirkt Schwefelwasserstoff. 3) Erwärmt man Blutlösung nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak auf 40 bis 50°, so verschwinden die beiden Absorptionsstreifen und an der Stelle ihres hellen Zwischenraums erscheint der von Stokes beschriebene Streif; schüttelt man die Lösung mit atmosphärischer Luft, so treten die beiden Streifen wieder deutlich hervor. Die nämliche Erscheinung zeigt sich mit Schwefelammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur. 4) Läfst man das Blut eines Kaninchens aus der Jugularvene zwischen zwei Glasplatten treten, deren Zwischenraum vorher mit Kohlensäure gefüllt war, so zeigen sich die beiden Ab-

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 214; Zeitschr. anal. Chem. III, 482; Chem. Centr. 1865, 771. — (2) Jahresber. f. 1864, 651.

Hämaglobin. sorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämaglobins; tödtet man das Kaninchen durch Ertränken und prüft dann das Venenblut in der angegebenen Weise, so fehlen die Absorptionsstreifen zwischen D und E, und in der Mitte des Raums, zwischen beiden Spectrallinien, erscheint ein einziger dunkler Streif. 5) Behandelt man Blutlösung mit Kohlenoxydgas, so treten, gleichgültig ob dieselbe vorher zwei oder einen Absorptionsstreifen zwischen D und E gezeigt hat, zwei Absorptionsstreifen auf, von denen der neben D stehende ein wenig weiter von dieser Linie entfernt steht als in der mit Luft geschüttelten, nicht mit Kohlenoxyd behandelten Blutlösung von gleicher Concentration und gleich dicker Schichte. 6) Läſst man reines Stickoxydgas durch mit Luft oder mit leicht oxydirbaren Substanzen (Schwefelammonium z. B.) behandelte Blutlösung 10 bis 15 Minuten hindurchgehen, so bleiben die optischen Eigenschaften der Blutlösung ungeändert. — Es folgt aus diesen Beobachtungen zwar, daſs der lose gebundene Sauerstoff dem Hämaglobin die Fähigkeit ertheilt, das Licht kräftig zu absorbiren, welches die Brechbarkeit der beiden Absorptionsstreifen der sauerstoffhaltigen Blutlösung hat, aber nicht, wie Stokes annimmt, daſs die Kohlensäure diesen Sauerstoff entferne und daſs das Venenblut kein sauerstoffhaltiges Hämaglobin enthalte. Bei starker Concentration der Blutlösung ist es leicht, sich durch die Spectraluntersuchung zu überzeugen, daſs das venöse Blut in der That sauerstofffreies Hämaglobin enthält, während das Verhalten in sehr dünner Schicht die gleichzeitige Anwesenheit des sauerstoffhaltigen zeigt. Das Blut enthält stets leicht oxydirbare Körper, aber keinen so leicht oxydirbaren als Schwefelammonium; erwärmt man das Blut, so wird dem Hämaglobin der Sauerstoff schnell entzogen, aber noch schneller wirkt Schwefelammonium schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei dieser Entziehung des Sauerstoffs wird das Hämaglobin sonst in keiner Weise verändert, denn es nimmt beim Schütteln

mit Luft wieder Sauerstoff auf und auch nach halbjährigem Aufbewahren mit Schwefelammonium zeigen sich noch die Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämaglobins kurz nach dem Schütteln der Blutlösung mit Luft. Dafs der lose gebundene Sauerstoff wirklich chemisch gebunden ist, ergiebt sich aus dem Verhalten des sauerstoffhaltigen Bluts gegen Stickoxyd. Gleichwohl wird das Blut durch Einleiten von Kohlensäure meist von Sauerstoff befreit, wahrscheinlich indem ein Theil wenigstens oxydirend wirkt. — In sauren Flüssigkeiten, z. B. im heifsen Auszuge des Bluts durch säurehaltigen Alkohol, zeichnet sich das Hämatin aus durch schwächste Absorption des Lichtes der Mitte zwischen den Linien A und a des Spectrums bis zur Mitte zwischen B und C. Verdünnt man die Schicht der Flüssigkeit oder die letztere mit Weingeist, so zeigt sich bald ein scharfer Absorptionstreifen zwischen C und D nahe bei C; die beim weiteren Verdünnen erscheinenden beiden Absorptionsstreifen im Grün sind schwach begrenzt und verschwinden auch bald wieder. Die braune Lösung des Hämatins in Kali oder Cyankalium absorbirt am wenigsten das Licht der Gegend der Linie C; beim Verdünnen dieser Lösung bleibt ein Streifen zwischen den Linien D und E (näher an D) übrig, der aber auch verschwindet, während die Lösung noch starke Färbung zeigt. Salzsäure fällt unverändertes Hämatin. Das Hämatin bildet demnach ein cyanwasserstoffs. Doppelsalz mit Cyankalium, welches eben so wie die Cyanverbindungen der Metalle in der Färbung von anderen Verbindungen des Hämatins mit Säuren oder Basen abweicht. Die Lösung des (eisenfreien) Hämatins in concentrirter Schwefelsäure absorbirt gleichfalls violettes und blaues Licht stark; verdünnt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so erscheint ein sehr dunkler, gut begrenzter Absorptionsstreifen, etwa in der Mitte zwischen den Linien D und E; ein schmaler Streifen befindet sich zwischen C und D (nahe an D), dabei erscheint das Spectrum zwi- Hämaglobin.

Hämaglobin. schen der Linie D und dem dunkeln Absorptionsstreifen sehr dunkel schattirt. Die Lösung des eisenfreien Hämatins in verdünntem Ammoniak zeigt die geringste Absorption für rothes Licht; beim Verdünnen mit Wasser erscheint bald ein Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen C und D, und bei weiterer Verdünnung noch drei andere. Durch Schwefelammonium oder Cyankalium erleidet diese Lösung eine ähnliche Aenderung der Absorptionen wie die des eisenhaltigen Hämatins.

Hoppe-Seyler (1) hat ferner Näheres über die aus Hämaglobin durch Einwirkung von Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien entstehenden Zersetzungsproducte mitgetheilt. Läfst man eine concentrirte Lösung von reinem Hämaglobin einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, oder trocknet man dasselbe oberhalb 100°, so wird es schmutzigbraun und zeigt dann den (auch bei Hämatin in saurer Lösung wahrnehmbaren) Absorptionsstreifen zwischen C und D. Diese Zersetzung ist nicht durch Fäulnifs bewirkt, denn sie tritt auch beim Trocknen des Hämaglobins im leeren Raume in der kürzesten Zeit ein. Behandelt man die getrocknete Masse mit Wasser, so erhält man eine dunkelbraune Lösung und einen unlöslichen, auch in Kochsalzlösung nur aufquellenden, bräunlich gefärbten und dem Fibrin sich ähnlich verhaltenden Rückstand. Die dunkelbraune Lösung reagirt schwach sauer, wird weder durch kohlens. Alkali, noch durch Essigsäure gefällt, aber durch Erhitzen coagulirt und enthält demnach einen dem Serumalbumin ähnlichen Albuminstoff neben einem braunen Farbstoff, der nicht im optischen Verhalten, aber durch seine Löslichkeit in Wasser oder verdünnten Säuren von dem Hämatin verschieden ist. Die Verbindung dieses Farbstoffs mit dem Albuminkörper

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 218; Zeitschr. anal. Chem. III, 440; Chem. Centr. 1865, 776.

bezeichnet Hoppe-Seyler vorläufig als *Methämaglobin*. Hämaglobin.
Die wässerige Lösung enthält, aufser dem Methämaglobin, mehrere flüchtige Säuren (Ameisensäure, Buttersäure) in geringer Menge, sowie eine nicht flüchtige Säure, die nach den Eigenschaften des Zinksalzes nicht Milchsäure zu sein scheint. Hoppe-Seyler macht darauf aufmerksam, dafs die in dem Blute und in verschiedenen Organen aufgefundenen flüchtigen Säuren möglicherweise nicht normal vorhanden, sondern Zersetzungsproducte des bei ihrer Aufsuchung coagulirt abgeschiedenen Hämaglobins waren. Auch auf die bei der Bestimmung des Kohlensäure- und Sauerstoffgehalts des Blutes gewonnenen Resultate mufs dieses Verhalten des Hämaglobins von Einflufs sein.

Nach W. Kühne (1) krystallisirt auch das nicht mit Gasen verbundene Hämaglobin im rhombischen System und ist leichter löslich als das sauerstoffhaltige. Im lackfarbenen Blut (aber nicht in den Blutkörperchen) ist es durch alkalische Flüssigkeit gelöst und kann daraus durch Neutralisiren (indirect auch durch Sauerstoff) abgeschieden werden.

Stärkmehlartige Substanz der Leber.

R. M'Donnel (2) hat weitere Mittheilungen über die Verbreitung des Amyloïds im thierischen Organismus gemacht (3). Von der Beobachtung ausgehend, dafs das Amyloïd in dem Articulargewebe, in den Zellen der Haut und der Hornsubstanz bei dem Embryo schon einige Zeit vor dem Eintritt der Respiration oder vor der Geburt verschwunden ist, folgert M'Donnel, dafs die Respiration selbst zu diesem Verschwinden des Amyloïds in keiner Beziehung stehe. In dem Lungengewebe des Embryo der Säugethiere ist es zu einer gewissen Zeit in grofser, selbst 5 pC. der Trockensubstanz betragender Menge vor-

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXXIV, 123 in Zeitschr. Chem. 1866, 121. — (2) Compt. rend. LX, 963; LXI, 583; Bull. soc. chim. [2] III, 446. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 651; f. 1864, 656.

Stärkmehlartige Substanz der Leber.

handen, aber schon vor der ersten Respirationsbewegung fehlt es fast völlig. Auch in dem Muskelgewebe nimmt die Menge desselben vor der Geburt ab. Die gesunde Leber nachstehender Thiere enthält im Mittel von je 6 Versuchen in 100 Th. :

	Hund	Katze	Kaninchen	Taube	Meerschweinchen	Ratte	Igel
Amyloïd	4,5	1,5	3,7	2,5	1,4	2,5	1,5
Gewichtsverhältnifs der Leber zum ganzen Körper	1 : 30	1 : 10	1 : 35	1 : 44	1 : 21	1 : 26	1 : 27

M. Foster (1) bespricht das von Ihm beobachtete Vorkommen des Amyloïds in den Geweben gewisser Entozoen, namentlich des in den Eingeweiden des Schweins lebenden Rundwurms (*Ascaris lumbricoïdes?*). — M. Tscherinoff (2) hat durch Versuche an Hühnern gezeigt, dafs die Kohlenhydrate (aber nicht Fett oder Eiweifskörper) eine rasche Zunahme des Amyloïdgehaltes der Leber bedingen. Bei reichlicher Zuckernahrung wurden die Lebern in kurzer Zeit auch sehr fettreich.

Uebergang von Lithionsalzen in den Organismus.

H. Bence Jones (3) ermittelte durch Versuche an Menschen und Meerschweinchen, dafs Lithiumsalze, in kleiner Menge innerlich gegeben, mittelst der Spectralanalyse in kurzer Zeit in allen Theilen des Körpers nachweisbar sind. Chlorlithium (bei einer Gabe von $^1/_4$ bis 3 Gran) findet sich schon nach $^1/_4$ bis 5 Stunden in allen gefäfsreichen und gefäfsarmen Geweben des Körpers; es tritt sowohl durch die Haut wie im Harn aus und ist darin selbst nach einigen Wochen nachweisbar. Kohlens. Lithion ist (bei einer Gabe von 5 bis 10 Gran) im Harn des Menschen schon nach 5 bis 20 Minuten und dann während 6 bis 8 Tagen vorhanden; nach einigen Stunden findet es

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 543. — (2) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 412; Zeitschr. Chem. 1866, 128; Chem. Centr. 1866, 17; Instit. 1865, 304. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 220, 400; Phil. Mag. [4] XXIX, 394; XXX, 59; J. pr. Chem. XCVII, 185; Chem. Centr. 1865, 527; J. pharm. [4] II, 419.

sich in den Knorpeln, sowie in allen Theilen der Krystalllinse. Obwohl bisweilen die spurweise Anwesenheit des Lithiums in verschiedenen flüssigen oder festen Nahrungsmitteln (Thee, Kaffee, Wein, Brod, Kartoffeln u. s. w.) erkennbar war, so liefs sich dasselbe doch unter normalen Verhältnissen weder in den Organen noch in den Secretionen nachweisen.

G. D. Ulex (1) kam durch eine Reihe von Beobachtungen, bei welchen Er in der Asche der verschiedensten thierischen Substanzen, sowie auch in der des schwedischen Filtrirpapiers und der Holzkohle, Spuren von Kupfer nachwies, zu der Ansicht, dafs dieses Metall überall und namentlich im thierischen Organismus verbreitet sei. H. Lossen (2) zeigte jedoch, dafs dieser Kupfergehalt der Asche von den bei der Einäscherung benutzten kupfernen oder messingenen Geräthen abstammt, sofern die Asche von Fleisch oder Eiern (die bei Anwendung eines Brenners oder eines Löthrohrs von Messing kupferhaltig ausfällt) völlig frei von Kupfer ist, wenn Brenner wie Löthrohr von Glas sind (3). Kupfer im Organismus.

Dancel (4) theilt Seine Erfahrungen mit, welche dafür sprechen, dafs die Menge des genossenen Wassers (wie nicht zu bezweifeln) von grofsem Einflufs ist auf die Menge der erzeugten Milch. Milch.

Th. von Gohren (5) fand für die (stark alkalisch reagirende) Milch eines Schweins folgende Zusammensetzung in 100 Th. :

(1) J. pr. Chem. XCV, 367; Zeitschr. Chem. 1865, 694; Arch. Pharm. [2] CXXV, 72; Bull. soc. chim. [2] V, 72; J. pharm. [4] II, 411; Phil. Mag. [4] XXX, 384; Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 322. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 460; Zeitschr. Chem. 1866, 286; Chem. Centr. 1866, 361; J. pharm. [4] IV, 21. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1847/48, 874 ff. — (4) Compt. rend. LXI, 243; Bull. soc. chim. [2] IV, 314. — (5) Landw. Versuchsstationen VII, 351.

Milch.

	Colostrum	Milch (6 Tage nach der Geburt)	Milch (19 Tage nach der Geburt)
Spec. Gew.	—	1,0384	1,0298
Wasser	70,131	80,432	89,260
Trockensubstanz . . .	29,869	19,568	10,740
Asche	0,850	0,713	0,867
Organische Substanz .	29,019	18,855	9,837
Proteïnstoffe	15,562	12,889	5,681
Fett	9,529	3,138	2,821
Milchzucker	3,838	2,796	1,589

Lintner (1) analysirte ebenfalls die Schweinemilch und fand für 100 Th. :

Wasser	Caseïn *)	Butter	Milchzucker	Salze
82,93	6,89	6,88	2,01	1,29

*) Nebst Albumin.

Chatin (2) fand die Milch einer Kameelstute vollkommen weifs und auf einer Glasplatte selbst in dünner Schichte undurchsichtig, sofern sie viel mehr und kleinere Fettkügelchen enthält, als Kuhmilch. Das spec. Gew. betrug 1,042, der Gehalt an Milchzucker 5,8 pC., an Caseïn und Albumin 4,0 pC. — Dragendorff (3) fand in der Kameelmilch (spec. Gew. 1,035) 2,9 pC. Butter, 3,67 pC. Caseïn und 5,78 pC. Milchzucker. Der bei 100° getrocknete Verdampfungsrückstand betrug 13,06 pC.; er hinterliefs beim Einäschern 0,6648 pC. der Milch an Salzen von nachstehender Zusammensetzung (neben Spuren von Eisenoxyd und Kohlensäure) :

PO_5	SO_3	Cl	CaO	MgO	NaO	KO	X *)	Summe
0,2010	0,0241	0,0940	0,1796	0,0317	0,0235	0,1334	0,0008	0,6781

*) Kieselsäure und Sand.

Fleischflüssigkeit.

H. Limpricht (4) hat, im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen über die Bestandtheile der Fleischflüssig-

(1) Aus N. Rep. f. Pharm. XV, 31 in Chem. Centr. 1866, 447. — (2) J. pharm. [4] I, 264; Bull. soc. chim. [2] III, 476; Zeitschr. Chem. 1865, 538; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 446. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 171; Zeitschr. Chem. 1865, 735; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 447. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 293; J. pr. Chem. XCVI, 184; Zeitschr. Chem. 1865, 386; Bull. soc. chim. [2] IV, 294; Ann. ch. phys. [4] V, 489.

keit (1), die nachstehenden Resultate erhalten. Der aus 200 Pfund Fleisch eines jungen Pferdes abgeprefste kalte wässerige Auszug lieferte, nach dem Entfernen des Albumins und der durch Barytwasser oder Kalkmilch fällbaren Körper, beim vorsichtigen Verdunsten zuerst Krystalle von Kreatin und dann eine häutige gallertartige Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol sich in ein leichtes, weifses aus Dextrin bestehendes Pulver verwandelte, dessen Menge mit dem aus der Mutterlauge durch Alkohol gefällten etwa 400 Grm. betrug (2). Das Fleisch zweier anderer Pferde (wohl aber die glycogenfreie Leber des einen) enthielt kein Dextrin und eben so fand sich dasselbe nicht im Fischfleisch und Ochsenherzen. Die von dem Dextrin abfiltrirte alkoholische Lösung gab bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Kreatinin und schwefels. Kali; dem vom Weingeist befreiten Filtrat wurde durch Aether Milchsäure entzogen und der wieder in absolutem Alkohol gelöste Rückstand lieferte nach achttägigem Stehen Krystalle von Taurin und Sarkin, die sich leicht durch Wasser trennen liefsen. Aus der letzten Mutterlauge liefs sich nichts Krystallinisches mehr abscheiden. Das rohe, durch absoluten Alkohol gefällte Dextrin enthielt noch Inosit, $G_6H_{12}\Theta_6$, neben Sarkin und Taurin, von welchen der erstere aus der wässerigen (durch vorsichtigen Zusatz von Weingeist vom Dextrin befreiten) Lösung mittelst Bleiessig und dann das Sarkin mittelst essigs. Quecksilberoxyd ausgefällt wurde; aus der von diesen Niederschlägen

Fleischflüssigkeit.

(1) Jahresber. f. 1863, 647. — (2) Das gallertartig ausgeschiedene Dextrin enthielt noch eine nicht in absolutem Alkohol, aber leicht in Wasser und gewöhnlichem Weingeist lösliche und aus letzterem in gelblichen Warzen anschiefsende Substanz. Dieselbe bildet mit Salzsäure ein in gelben Prismen krystallisirbares Salz und eine aus der wässerigen Lösung fällbare, aus heifser verdünnter Salpetersäure in Warzen krystallisirende Silberverbindung. Die vorläufige Analyse entspricht annähernd der Formel $G_4H_8N_2\Theta_2$.

Fleischflüssigkeit. abfiltrirten, mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit wurde durch Eindampfen und Vermischen mit Weingeist Taurin erhalten. Das Sarkin aus dem Fleisch des einen Pferdes war frei von Xanthin, das des anderen enthielt dagegen eine kleine Menge davon. — Das (schon früher von Sanson, Cl. Bernard und auch von Scherer als Bestandtheil des thierischen Organismus aufgefundene) Dextrin, $\text{Є}_6H_{10}\text{Θ}_5$, bildet, durch öftere Fällung der wässerigen, etwas Salzsäure enthaltenden Lösung mit absolutem Alkohol sorgfältig gereinigt, ein weifses, nicht völlig aschenfreies Pulver, das erst gegen 160° wasserfrei wird. Seine wässerige Lösung lenkt die Polarisationsebene stark nach rechts ($[\alpha] = 150^0$) ab; durch Jod wird sie rothviolett gefärbt und aus alkalischer Kupferoxydlösung scheidet sie auch bei längerem Erwärmen nur Spuren von Kupferoxydul ab. Bei der Gährung mit etwas Käse und Kreide bildet sich gewöhnliche Milchsäure und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rechts drehender Zucker ($[\alpha] = + 52^0,8$), der nur in einem Fall krystallinisch wurde und über dessen Identität mit Traubenzucker noch Zweifel bestehen. — Inosinsäure konnte Limpricht in dem Pferdefleisch nicht auffinden, dagegen lieferte einmal die Fleischflüssigkeit von 400 Häringen neben etwas Protsäure, ein in kaltem Wasser schwer lösliches, aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Barytsalz, dessen Analyse zu der Formel $\text{Є}_{13}H_{17}Ba_2N_5\text{Θ}_{14}$ führte. Aus der Fleischflüssigkeit von 100 Hornfischen wurde ein ähnliches, der Formel $\text{Є}_{10}H_{14}Ba_2N_4\text{Θ}_{11}$ entsprechendes Barytsalz gewonnen. Die aus dem letzteren Salz abgeschiedene Säure bildete einen in Aether und in absolutem Alkohol unlöslichen Syrup, der sich aus verdünntem Weingeist in undeutlichen krystallinischen Körnern abschied.

F. Nawrocki (1) folgert aus mit Fröschen ange-

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 330; im Ausz. ebendaselbst IV, 169; Zeitschr. Chem. 1866, 52; Chem. Centr. 1866, 240.

stellten Versuchen, dafs die Muskeln (ruhende wie tetanisirte) gar kein Kreatinin enthalten, und dafs auch der (0,221 bis 0,388 pC. betragende) Kreatingehalt der Froschmuskeln während der Muskelarbeit nicht in nachweisbarer Menge zunehme.

G. Meifsner und F. Jolly (1) haben Versuche über die Bildung der Bernsteinsäure im thierischen Organismus angestellt. Der Harn eines mit Fleisch und Fett gefütterten Hundes enthält stets bernsteins. Natron, dessen Menge bis zu 2 Grm. in 800 CC. Harn steigen kann; bei Pflanzennahrung verschwindet die Bernsteinsäure wieder. Um die Säure aus dem Harn abzuscheiden, fällt man mit Barytwasser und den Barytüberschufs genau mit Schwefelsäure, neutralisirt dann mit Salzsäure, dampft ab und vermischt, nach dem Herauskrystallisiren des Harnstoffs und der harns. Salze, die Mutterlauge mit Alkohol. Der hierbei entstehende Niederschlag wird abgeprefst und in Wasser gelöst, wo zuerst harns., dann bernsteins. Alkali herauskrystallisirt. — Kaninchen, deren Harn bei Heu- und Kleie-Nahrung neben Harnstoff (und meist auch Harnsäure) viel Hippursäure enthält, scheiden beim Füttern mit Mohrrüben (*Daucus Carota*) neben Harnstoff neutrales bernsteins. Kali, wenig bernsteins. Natron und selten bernsteins. Kalk ab, während die Hippursäure fast ganz verschwindet. Eben so vermehrt sich der Gehalt des Harns an bernsteins. Alkali, wenn der Nahrung der Thiere saurer äpfels. Kalk beigemischt wird; bei neutralem äpfels. Natron enthält der Harn sehr viel kohlens. Natron und nur wenig bernsteins. Salz. Harn.

E. Dürr (2) beobachtete, dafs beim Gebrauch der

(1) Aus den Nachr. der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1865, 42, 182 in Zeitschr. Chem. 1865, 280; Chem. Centr. 1866, 239; Zeitschr. anal. Chem. IV, 502; Instit. 1865, 349. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXXIV, 45; Zeitschr. Chem. 1865, 523; J. pr. Chem. XCVI, 188; Chem. Centr. 1865, 671; Zeitschr. anal. Chem. IV, 495; Bull. soc. chim. [2] V, 142.

Harn. Schwefelbäder zu Limmer in der Nähe von Hannover, die Zusammensetzung des Harns sich in der Art verändert, dafs eine durch Quecksilberchlorid fällbare und somit die Genauigkeit der volumetrischen Chlorbestimmung nach Liebig's Verfahren beeinträchtigende Substanz auftritt, welche nach A. Stromeyer's Ermittelung nichts anderes als das schon im normalen Harn aufgefundene Xanthin ist. Zur Nachweisung desselben versetzt man den mit Barytwasser ausgefällten und mit Salpetersäure wieder genau neutralisirten Harn mit Quecksilberchlorid, wo bei Anwesenheit von Xanthin sogleich ein weifser flockiger Niederschlag entsteht. Eine Lösung von 1 Th. Xanthin in 30000 Th. Wasser giebt mit Quecksilberchlorid noch eine deutliche Trübung, bei gröfserer Verdünnung aber nicht mehr. Enthält der Harn in 1000 Th. 0,6 Grm. Xanthin, so ist die Titrirmethode mittelst Quecksilberlösung nicht mehr anwendbar; man mufs in solchen Fällen, wie auch bei einem geringeren Gehalt, aus dem mit Baryt ausgefällten und mit Salpetersäure wieder genau neutralisirten Harn das Xanthin vor der Titrirung durch Quecksilberchlorid ausfällen. Der innerliche Gebrauch von Schwefel scheint auf die Vermehrung des Xanthins im Harn ohne Einflufs zu sein.

Nach Versuchen von C. Voit und L. Richter (1) nimmt die Menge der Kynurensäure im Hundeharn ab, wenn der Nahrung Fett oder Kohlehydrate zugesetzt werden; Glaubersalz ist dagegen, im Widerspruch mit der Angabe von Seegen (2), ohne allen Einflufs. Die in dem Hundeharn enthaltenen Mengen von Harnstoff und Kynurensäure betrugen täglich, nach einer Reihe von Bestimmungen :

(1) Aus der Zeitschr. f. Biologie I, 315 in Zeitschr. Chem. 1866, 58. — (2) Jahresber. f. 1864, 650.

Harn.

Nahrung		Harnstoff	Kynurensäure
Fleisch	Zusatz		
0 Grm.	—	19,98 Grm.	0,397 Grm.
0 „	300 Grm. Fett	16,11 „	0,349 „
350 „	—	29,20 „	0,675 „
480 „	—	35,28 „	0,670 „
800 „	—	61,62 „	1,106 „
800 „	100-400 Grm. Stärkemehl	54,47 „	0,812 „
1500 „	—	104,90 „	1,735 „
1500 „	8 Grm. Glaubersalz	108,27 „	1,790 „
2000 „	—	142,20 „	1,898 „

H. B. Jones (1) beobachtete, dafs bei Kaninchen, welche durch Wärmeentziehung (durch Einsetzen in Eis) getödtet werden, die Harnruhr eintritt. Der vorher ganz oder nahezu zuckerfreie Harn des Thiers enthielt nach dem durch Kälte bewirkten Tode des Thiers stets eine beträchtliche Menge von Zucker.

Vermischt man, nach A. Béchamp (2), eiweifsfreien, klar filtrirten Harn mit 2 bis 3 Vol. Alkohol von 90 pC., so bildet sich ein flockiger Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit schwächerem (75 procentigem) Weingeist aus einer eiweifsartigen Substanz (auf 1000 CC. Harn 0,3 bis 0,6 Grm. betragend) und aus phosphors. Erden besteht. Behandelt man den Niederschlag mit Wasser, so löst sich die eiweifsartige Substanz, und diese Lösung hat die Eigenschaft, bei 60 bis 70° Stärkekleister zu verflüssigen und denselben nach einigen Stunden theilweise in Zucker zu verwandeln. War die Lösung zum Sieden erhitzt, so tritt diese Wirkung nicht ein. Auch der frische, klar filtrirte Harn des Menschen, des Hundes und des Kaninchens hat in Folge des Gehalts an diesem, von Béchamp *Nephrozymase* genannten, löslichen Ferment die Fähigkeit, aus Stärkekleister bei 60° nach 12 Stunden Zucker zu bilden. Es ist indessen weniger wirksam, als

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 537. — (2) Compt. rend. LX, 445; Bull. soc. chim. [2] III, 218; Zeitschr. Chem. 1865, 529; J. pr. Chem. XCIV, 498; Zeitschr. anal. Chem. IV, 496.

Harn. das Ferment des Speichels oder als die Diastase und verhält sich wie diese gegen Rohrzucker inactiv. Béchamp vermuthet, die Nephrozymase bilde sich in den Nieren aus einem eiweifsartigen Bestandtheil des Blutes. — Aus einer Reihe von quantitativen Bestimmungen folgert Béchamp (1), dafs der Männerharn von dem Ferment mehr enthalte (etwa 0,7 Grm. im Liter), als der Frauenharn (0,2 bis 0,4 Grm.) und dafs der Nachtharn am reichsten sei. Das Albumin kann in dem Harn in zwei Formen auftreten : als gewöhnliches, durch Hitze wie durch Alkohol coagulirbares Albumin, und als „*lösliches Albumin*", welches nicht beim Erhitzen gerinnt, aber durch Alkohol gefällt wird und das sich von der Nephrozymase dadurch unterscheidet, dafs es auf Stärkekleister keine Wirkung äufsert. — Nach einer weiteren Mittheilung Desselben (2) bildet sich bei der Gährung des Harns, aufser kohlens. Ammoniak, auch Alkohol, Essigsäure und Benzoësäure. Aus 6 Liter Harn wurden 1 bis 1,5 Grm. Alkohol erhalten; die Quantität der gebildeten Benzoësäure (auf 1 Liter Harn etwas mehr als 1 Grm.) deutet darauf hin, dafs aufser der Hippursäure noch andere Harnbestandtheile Benzoësäure liefern. Die Nephrozymase verschwindet hierbei zum Theil, so dafs sich nach der Gährung nur noch $^1/_3$ oder $^1/_4$ vom Gewichte derselben vorfindet; der Rest wird zur Bildung der organisirten Fermente verbraucht.

Schweifs. G. Bizio (3) hat das Vorkommen von Indig in einem blauen Schweifs nochmals (4) beobachtet und beschrieben.

Flüssigkeit der Nematoden. W. Marcet (5) untersuchte die Flüssigkeit der Peritonealhöhle der Nematoden (*Ascaris megalocephala*)

(1) Compt. rend. LXI, 251; Bull. soc. chim. [2] V, 231; Zeitschr. Chem. 1865, 732. — (2) Compt. rend. LXI, 374; Instit. 1865, 292; Bull. soc. chim. [2] V, 232; J. pharm. [4] II, 307; Zeitschr. Chem. 1865, 732. — (3) Alti dell' imp. reg. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti [3] X. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 588. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 69.

eines Pferdes. Sie war trübe, blafsgelb, übelriechend, schwach sauer und hinterliefs 8,27 pC. festen Rückstand. Beim Erhitzen erstarrte sie durch Gerinnen des Eiweifses zu einer festen Masse. Die bei der Dialyse durch die Membran gehende Flüssigkeit enthielt fast nur phosphors. Kali.

Gobley (1) fand in dem Inhalt einer erbsengrofsen Geschwulst des oberen Augenlieds einer Frau in 100 Th:

Wasser	Zellgewebe	Fette Säuren und Cholesterin
78	20	2

Macrodactylus subspinosus.

E. Stieren (2) fand in dem mit heifsem Wasser bereiteten Auszug des amerikanischen Rosenkäfers (*Macrodactylus subspinosus Latr.*) neben Chlornatrium, phosphors. und schwefels. Salzen, auch oxals. und äpfels. Kalk, saures weins. Kali, Aepfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und freie Phosphorsäure. Bezüglich der (ebenfalls ermittelten) Mengenverhältnisse verweisen wir auf die ausführliche Abhandlung.

Fledermaus-Guano.

In einer Trou de la Beaume genannten Grotte der Gemeinde Chaux-les Ports, am rechten Ufer der Saône, hat sich eine beträchtliche Menge (in dem bis jetzt zugänglichen Theil etwa 7 bis 800 Cubikmeter) Fledermaus-Guano angesammelt, der nach E. Hardy's (3) Analyse im frischen Zustande etwa 60 pC. Wasser und bei 120° getrocknet

Organ. Materie	Stickstoff (als Ammoniak)	Phosphors. Kalk	Aschenbestandtheile
55,2	12,2	8,3	24,3 pC.

enthält.

(1) J. pharm. [4] I, 228. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 329. — (3) Compt. rend. LX, 1044; Instit. 1865, 172; Bull. soc. chim. [2] III, 478; J. pr. Chem. XCVII, 190; Dingl. pol. J. CLXXVII, 496.

Analytische Chemie.

Optische Analyse.

H. Landolt (1) hat, im Anschlufs an Seine früheren Forschungen (2) über das Brechungsvermögen flüssiger organischer Verbindungen und gestützt auf die Ergebnisse derselben, eine Methode zur Analyse solcher flüssigen Gemenge beschrieben, deren Gemengtheile erheblich verschiedene specifische Brechungsvermögen besitzen und auf chemischem Wege nicht oder nicht ohne Schwierigkeit getrennt werden können. Geht man von der früher von Landolt festgestellten Formel

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d'} p' + \ldots$$

für das specifische Brechungsvermögen einer Mischung aus, so ergiebt sich, wenn alle erforderlichen Daten für ein gegebenes Gemenge bestimmt sind und dasselbe nur zwei Bestandtheile enthält, wenn ferner P = 100 gesetzt wird :

$$\frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d'} (100-p) = \frac{N-1}{D} . 100,$$

und hieraus

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. IV, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 87; Chem. Centr. 1866, 131; Zeitschr. anal. Chem. IV, 390. — (2) Jahresber. f. 1862, 23; f. 1864, 101.

Optische Analyse.

$$p = \frac{100\left(\frac{N-1}{D} - \frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n_1-1}{d_1}} \text{ und } p_1 = 100 - p.$$

Es genügt daher bei einer Mischung von zwei Flüssigkeiten, den Brechungsexponenten der Mischung für einen Strahl (die rothe Spectrallinie des Wasserstoffs oder die gelbe des Natriums), sowie das spec. Gew. mit Sorgfalt zu bestimmen, um daraus das Gewichtsverhältnifs der beiden Gemengtheile zu berechnen. Wir müssen bezüglich der von Landolt gegebenen ausführlichen Beschreibung des practischen Verfahrens zur Ermittelung der Brechungsexponenten mittelst eines Meyerstein'schen Spectrometers auf die Abhandlung verweisen und führen von den zahlreichen Belegen, durch welche Derselbe die Zuverlässigkeit der Methode festgestellt hat, als Beispiel nur die folgenden an (die spec. Gew. beziehen sich auf Wasser von 20° als Einheit) :

Mischungen von Alkohol und Wasser :

	Winkel der kleinsten Ablenkung a	Brechender Winkel des Prismas φ	Brechungsindex (1) n_D	Temperatur t	Spec. Gew. d	Spec. Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$
Alkohol . . .	20°2′	49°40′	1,3606	22°,1	0,7964	0,4528
Wasser . . .	18°20′	49°33′	1,3324	20°,2	1,0000	0,3324
Mischung A . .	19°20′	49°30′	1,3500	22°,3	0,9627	0,3636
„ B . .	19°58′	49°30′	1,3609	22°,0	0,9168	0,3937
„ C . .	20°7′	49°30′	1,3635	22°,0	0,8603	0,4225

(1) Der Brechungsindex (n) ist aus dem brechenden Winkel des Prismas φ und dem Winkel der kleinsten Ablenkung des gebrochenen Strahls (a) nach der Formel $n = \frac{\sin\frac{a+\varphi}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}$ berechnet; die Ablenkung (a) mittelst einer Natronflamme als Lichtquelle bestimmt.

Optische Analyse.

Mischung	Procentische Zusammensetzung nach der optischen Analyse A	B	C	Wirkliche Zusammensetzung A	B	C
Alkohol . .	25,9	50,9	74,8	25,6	50,7	74,9
Wasser . .	74,1	49,1	25,2	74,4	49,3	25,1

Der Einflufs der Beobachtungsfehler wird nach Landolt erst dann erheblich, wenn, wie diefs für Gemenge von drei oder mehreren Substanzen erforderlich ist, die Brechungsindices für mehrere Spectrallinien bestimmt werden, wefshalb die Methode auch nur bei Mischungen von zwei Flüssigkeiten genaue Resultate liefert. Landolt bespricht dann die praktische Anwendbarkeit der Methode in verschiedenen Fällen, insbesondere zur Prüfung der Producte fractionirter Destillationen (1); Er zeigt ferner, gestützt auf den früher von Ihm gelieferten Nachweis, dafs die Formel

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n'-1}{d'} p' + \dots$$

eben so wohl für Verbindungen als für Mischungen gültig ist, wie sich die Methode nach genauerer Feststellung der

(1) 200 Grm. eines Gemenges gleicher Theile Amyl- und Aethyl-Alkohol wurden der fractionirten Destillation unterworfen und in 7 Portionen aufgesammelt. Es wurden erhalten :

Portion . .	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Siedepunkt	80-90°	90-100°	100-110°	110-120°	120-130°	130-131°	131-132°
Gewicht der Portion in Procent. der Mischung	23,5	22,5	12,5	7,0	9,0	5,5	18,0
Gehalt der Portion an : Aethylalkohol . .	88,1	82,0	61,5	52,4	18,4	4,5	0,2
Amylalkohol . .	11,9	18,0	38,5	47,6	81,6	95,5	99,8

4 pC. Flüssigkeit blieben im Siedegefäfs zurück. Der Versuch zeigt, dafs bei einer einmaligen fractionirten Destillation eines solchen Gemenges kein reines Product erhalten wird.

erforderlichen Constanten zur Elementaranalyse flüssiger organischer Verbindungen verwerthen lassen wird. Landolt geht hierzu von den folgenden, aus den Refractionsäquivalenten (1) abgeleiteten specifischen Brechungsvermögen des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs für die rothe (α), die grüne (β) und die violette (γ) Wasserstofflinie aus : Optische Analyse.

	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{n_\beta - 1}{d}$	$\frac{n_\gamma - 1}{d}$
Ꞓ	0,42205	0,43098	0,43788
H	1,30160	1,31610	1,31930
Ɵ	0,17280	0,17596	0,17708

Sind die Brechungsexponenten N_α, N_β, N_γ einer flüssigen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindung für die drei Linien des Wasserstoffspectrums, sowie das spec. Gew. D bestimmt worden, berechnet man hieraus das specifische Brechungsvermögen der Verbindung für die drei Strahlen und setzt

$$100\,\frac{N_\alpha - 1}{D} = A; \quad 100\,\frac{N_\beta - 1}{D} = B; \quad 100\,\frac{N_\gamma - 1}{D} = C,$$

so ergeben sich für die Berechnung des Procentgehaltes an Kohlenstoff (x), an Wasserstoff (y) und an Sauerstoff (z) die drei Gleichungen :

$$0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = A$$
$$0{,}43098\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = B$$
$$0{,}43788\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17708\,z = C.$$

Für reinen Aethylalkohol wurde beispielsweise (bei 20°) gefunden $D = 0{,}8011$; $N_\alpha = 1{,}36054$; $N_\beta = 1{,}36665$; $N_\gamma = 1{,}36997$, woraus $A = 45{,}005$; $B = 45{,}768$; $C = 46{,}183$ folgt. Es ist demnach die procentische Zusammensetzung des Aethylalkohols

	Ꞓ	H	Ɵ
nach der optischen Analyse	51,9	12,9	36,2
Theoretisch . . .	52,2	13,0	34,8

(1) Jahresber. f. 1864, 102, 106.

Optische Analyse. Die erheblichen Abweichungen, welche sich in diesem wie in anderen Fällen hauptsächlich für den Sauerstoff, zuweilen aber auch für die beiden anderen Elemente ergeben, haben ihren Grund zum Theil in dem bedeutenderen Einflufs der Beobachtungsfehler (da die Brechungsexponenten für die drei Linien des Wasserstoffs nur wenig von einander abweichen), zum Theil auch darin, dafs die hier benutzten Werthe für die specifischen Brechungsvermögen der drei Elemente nur als erste Annäherungen an die wahren Werthe zu betrachten sind. Da für binäre flüssige Verbindungen der genannten Elemente die Bestimmung eines einzigen Brechungsexponenten genügt, so lassen sich für solche, insbesondere sauerstofffreie Substanzen, wie Landolt am Amylen gezeigt hat, befriedigende Resultate erhalten. — Auch E. Reichert (1) hat die Ermittelung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten (Lösungen) als Mittel quantitativer Bestimmungen vorgeschlagen und das zu diesem Zweck einzuhaltende Verfahren angedeutet. Vorläufige Versuche, die Er zu vervollständigen beabsichtigt, ergaben Ihm in einem Prisma von 52°11,5′ brechendem Winkel für eine Lösung, welche 0,14 pC. Chlornatrium enthielt, 1 Minute Ablenkung mehr als für reines Wasser.

Electrometall-Analyse. C. Luckow (2) machte Mittheilung über die electrolytische Fällung einiger Metalle, insbesondere des Kupfers, Silbers, Blei's, Wismuths und Mangans, zum Zweck der quantitativen Bestimmung. Als Apparat zur Electrolyse, deren analytische Anwendung Luckow als Electrometallanalyse bezeichnet, benutzt Derselbe eine auf einem Metallring ruhende Platinschale von etwa 50 CC. Capacität und eine runde Platinscheibe, die den halben Durchmesser der Schale hat und im Centrum an einem dicken Platindraht

(1) Pogg. Ann. CXXVI, 425. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVII, 231, 296; CLXXVIII, 42.

ohne Löthung befestigt ist; die Schale wird mit dem negativen, die Scheibe mit dem positiven Pol einer Meidinger'schen Batterie verbunden und letztere in die Flüssigkeit der Schale eingetaucht. — *Kupfer*, bezüglich dessen Luckow die Angaben von Gibbs (S. 727) bestätigt, wird aus der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten (0,1 bis 0,2 Grm. metallisches Kupfer enthaltenden) Lösung durch einen Strom von zwei Elementen leicht vollständig und als dichter Beschlag gefällt, wenn man zuletzt die stark sauer gewordene Flüssigkeit mit Kali oder Natron neutralisirt (2 bis 4 Stunden sind zur Fällung erforderlich); bei etwaiger theilweiser Abscheidung in der schwammigen Form, in welcher es bei starken Strömen erhalten wird, kann es durch Umkehren der Pole gelöst und auf der Platinscheibe niedergeschlagen werden. Von den Metallen der Eisengruppe scheidet sich unter den angegebenen Bedingungen nur das Mangan gleichzeitig mit dem Kupfer theilweise als Superoxyd am positiven Pol ab. Bei Substanzen, welche wie das käufliche Kupfer nur sehr geringe Mengen fremder Metalle enthalten, insbesondere Arsen und Antimon, die nach der vollständigen Fällung des Kupfers theilweise in die Wasserstoffverbindung verwandelt werden können, fällt Luckow zur Bestimmung dieser letzteren nur den gröfseren Theil des Kupfers aus (hierzu dient ein Becherglas, in welches ein Kupfercylinder als negativer und ein Platincylinder als positiver Pol eingesenkt wird; zur raschen Ausfällung sind 10 bis 12 Meidinger'sche oder 2 Bunsen'sche Elemente erforderlich), kocht die abgegossene Lösung mit schwefliger Säure und scheidet nach dem Verdampfen das Arsen, Antimon und die übrigen fällbaren Metalle nebst dem Rest des Kupfers durch Schwefelwasserstoff. — *Silber*, *Wismuth* und *Blei* werden aus ihren alkalischen, sowie aus den neutralen oder schwach sauren salpeters., schwefels. und essigs. Lösungen zum Theil als Superoxyd am positiven Pol, zum Theil als Metall am negativen abgeschieden, und

Electrometall-Analyse.

Electrometall-Analyse. zwar Silber und Wismuth hauptsächlich als Metall, Blei vorwiegend und aus stark sauren salpeters. Lösungen ausschliefslich als dichtes Superoxyd, welches sich fest an die mit dem positiven Pol verbundene Platinschale anlegt. Die electrolytische Fällung des Silbers aus der verdünnten salpeters. Lösung liefert daher, obwohl das gebildete Superoxyd schliefslich fast vollständig wieder verschwindet, kein ganz genaues Resultat; genauer ist die des Wismuths, welches aus der verdünnten salpeters., mit Kali neutralisirten Lösung fast ohne Bildung von Superoxyd als schwammige oder schwarze pulverige Masse ausgeschieden wird. Auch die Bestimmung des Blei's als Superoxyd ist genau und in gleicher Weise wird Mangan (1) aus chlorfreien (am besten verdünnten, schwach sauren) Lösungen vollständig als Superoxyd gefällt. Ueber Zink, Nickel und Kobalt, welche aus der mit essigs. Natron versetzten neutralen Lösung vollständig abgeschieden werden können, wird Luckow später berichten. Die Beendigung des Versuchs läfst sich unter allen Umständen leicht durch Eintauchen eines mit der Platinschale in Berührung befindlichen Platindrahtes (oder zur Nachweisung von Silber eines Kupferdrahtes) in die Flüssigkeit erkennen, auf welchem sich die kleinsten Spuren der Metalle als sichtbares Häutchen von Metall oder Superoxyd niederschlagen.

Ein anderes, von B. Renault (2) angegebenes, zur

(1) Der schwache braune Ueberzug, welcher sich bei spurweisem Mangangehalt einer Lösung auf dem positiven Pol bildet, läfst sich von den ähnlichen Beschlägen des Blei's und Wismuths durch sein Verhalten zu Salpetersäure im Kreise des Stroms unterscheiden. Bringt man die beschlagene Platinscheibe auf den Boden einer Thonzelle (den abgeschnittenen unteren Theil einer gewöhnlichen Zelle), übergiefst sie mit concentrirter reiner Salpetersäure und stellt man die Zelle in die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Platinschale, so verschwindet beim Durchgang des Stroms der Beschlag, indem die Salpetersäure die intensive Färbung der Uebermangansäure annimmt. — (2) Compt. rend. LX, 489; Bull. soc. chim. [2] IV, 119; J. pharm. [4] I, 355; J. pr. Chem. XCVIII, 222; Chem. Centr. 1865, 315; Dingl. pol. J. CLXXVI, 371.

Analyse von Legirungen bestimmtes indirectes Verfahren stützt sich darauf, dafs nach dem electrolytischen Gesetz in den einzelnen Elementen einer galvanischen Batterie bei dem Durchgang des Stroms genau äquivalente Mengen desselben oder verschiedener electronegativer Bestandtheile ausgeschieden werden und folglich auch äquivalente Mengen (oder Multipla) der positiven Metalle in Lösung gehen. Renault verbindet zwei Elemente, von welchen das eine einen dichten, sorgfältig amalgamirten und von dem überschüssigen Quecksilber befreiten Zinkcylinder (in Chlornatriumlösung), das zweite die zu analysirende Legirung als positives Metall enthält; ein Platincylinder bildet in beiden Elementen das negative Metall (derselbe ist im ersten Element in Salzsäure, im zweiten in concentrirte Salpetersäure eingetaucht). Das Gewicht des Zinkcylinders und der Legirung wird vor und nach dem Versuch bestimmt, woraus sich die während einer bestimmten Dauer des Stromes gelösten Mengen derselben ergeben. Die Bestandtheile der Legirung werden dann durch Berechnung gefunden, wenn die Verbindungsform (Oxydul oder Oxyd), in welche sie übergehen, bekannt ist. Für eine Legirung von Kupfer und Silber berechnet Renault z. B. den Kupfergehalt y aus der Formel Electrometall-Analyse.

$$y = \frac{p' \,.\, 0{,}030534 - p \,.\, 0{,}00925}{0{,}03146 - 0{,}00925}$$

in welcher p′ das Gewicht des gelösten Zinks; p das der gelösten Legirung; 0,030534; 0,00925 und 0,03146 die Electricitätsmengen bezeichnen, welche der Lösung von 0,001 Grm. Zink, Silber und Kupfer (als Oxydsalze in verdünnter Salpetersäure) entsprechen. Für Legirungen von Kupfer und Zink (diese bringt Renault in eine Lösung von schwefels. Ammoniak mit Ammoniak, den Platincylinder in Salpetersäure) gilt die Formel

$$x = \frac{(p - p')\ 0{,}030534}{0{,}030534 - 0{,}01573}$$

in welcher x den Kupfergehalt der Legirung, p den ge-

lösten Antheil derselben, p' den des Zinks im ersten Element und 0,01573 die Electricitätsmenge bezeichnet, welche bei der Lösung von 0,001 Grm. Kupfer (als Oxydulsalz) frei wird.

Colorimetrische Analyse.

A. Müller (1) theilte weitere Ergebnisse Seiner Untersuchungen über Complementär-Colorimetrie, insbesondere mit Kupfer-, Chrom-, Platin- und Caramellösungen mit. Auch hat Derselbe (2) Beiträge zur Colorimetrie des Extractbrauns veröffentlicht.

Gasvolumetrische Analyse.

E. Dietrich (3) hat weitere Mittheilungen gemacht über die (mit Hülfe des im Jahresber. f. 1864, 678 erwähnten Apparats auszuführende) gasvolumetrische Analyse, mit besonderer Berücksichtigung der Kohlensäurebestimmung.

Trocknen von Gasen.

R. Fresenius (4) hat durch eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockene und kohlensäurehaltige Luft dargethan, dafs geschmolzenes oder 21 pC. Wasser enthaltendes Chlorcalcium die Luft nur bis zu einem gewissen Grade trocknet, sofern Luft, welche an Chlorcalcium kein Wasser mehr abgiebt, in Berührung mit Schwefelsäure noch eine geringe Menge (auf 10 Liter 0,006 bis 0,009 Grm.) Wasser verliert. Aehnlich, aber langsamer und weniger vollständig als Chlorcalcium wirken entwässerter Kupfervitriol und gebrannter Kalk. Auch concentrirte Schwefelsäure entzieht der Luft nicht alle Feuchtigkeit, denn die dadurch getrocknete Luft giebt an wasserfreie Phosphorsäure noch eine geringe Menge (auf 10 Liter 0,001 bis 0,002 Grm.) Wasser ab. Durch Phosphorsäure getrocknete Luft entzieht der concentrirten Schwefelsäure keine wägbare Menge Wasser und auch dem getrockneten wasserhaltigen Chlor-

(1) J. pr. Chem. XCV, 36. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 407. — (3) Zeitschr. anal. Chem. IV, 141. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IV, 177; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 92; Chem. Centr. 1866, 202.

calcium nur sehr wenig (auf 7 Liter 0,001 bis 0,002 Grm.). Weder concentrirte Schwefelsäure noch Chlorcalcium oder entwässerter Kupfervitriol ändern beim Hinüberleiten von trockener Kohlensäure und dann von Luft ihr Gewicht. Aus diesen Versuchen ergeben sich, nach Fresenius, die folgenden Regeln : Wird bei Wasserbestimmungen die Substanz in einem Luftstrom geglüht und das Wasser in einem Absorptionsrohr aufgefangen, so mufs das die Luft trocknende Absorptionsmittel dasselbe sein, wie das, welches zur Aufnahme des ausgetriebenen Wassers bestimmt ist. Man erhält dann auch bei Anwendung von Chlorcalcium genaue Resultate, da die Luft chlorcalciumtrocken ein- und austritt. Wird aber die eintretende Luft durch Schwefelsäure getrocknet und das zu bestimmende Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen, oder umgekehrt, so erhält man ein etwas zu niedriges oder zu hohes Resultat. Bei der Bestimmung von Kohlensäure aus der Gewichtsabnahme eines Apparats ist in der Regel concentrirte Schwefelsäure als Absorptionsmittel anzuwenden; bei solchen Kohlensäurebestimmungen aber, bei welchen das getrocknete Gas in (am einen Ende auch Chlorcalcium enthaltenden) Natronröhren aufgefangen wird, ist das Trocknen der kohlensäurehaltigen Luft durch Chlorcalcium oder entwässerten Kupfervitriol, aber nicht durch Schwefelsäure zu bewirken. — Fr. Götz (1) fand, dafs Chlorcalcium bei einem Wassergehalt von 26,9 pC. in der trocknenden Wirkung der 25,6 pC. Wasser enthaltenden Schwefelsäure gleich stehe.

Trocknen von Gasen.

O. Reveil (2) fafst die Resultate von Versuchen über die Anwendung der Dialyse zur Auffindung giftiger Substanzen in folgenden Sätzen zusammen. 1) Die Dialyse

Anwendung der Dialyse zur Auffindung von Giften.

(1) Aus dem N. Rep. f. Pharm. XIII, 104 in Chem. Centr. 1865, 207. — (2) Compt. rend. LX, 453; Bull. soc. chim. [2] III, 188; J. pharm. [4] I, 281; J. pr. Chem. XCIV, 383; Chem. Centr. 1865, 326; Zeitschr. anal. Chem. IV, 266.

Anwendung der Dialyse zur Auffindung von Giften.

kann in einigen Fällen mit Vortheil zur Aufsuchung von Giften und zur Scheidung derselben von organischen Materien angewendet werden. 2) Die Anwesenheit fetter Substanzen ist ein Hindernifs für die Trennung, und zwar um so mehr, je gröfser ihre Menge und je feiner sie zertheilt sind. 3) Die Trennung der Colloïd- und Krystalloïd-Substanzen erfolgt um so rascher, je gröfser der Temperaturunterschied der beiden Flüssigkeiten ist. 4) Eiweifsartige Körper sind bei Aufsuchung von Giften, welche wie Kupfer-, Quecksilber-, Blei- und Zinnsalze unlösliche Verbindungen damit bilden, sehr hinderlich; sie sind in diesem Fall durch Behandeln der Flüssigkeit mit verdünnter Säure vorher zu entfernen. 5) Bei Substanzen, welche (wie organische Basen, arsenige Säure und Arsensäure, alkalische Cyanüre) sich nicht mit den Eiweifskörpern verbinden, ist ebenfalls die vorläufige Abscheidung rathsam, obwohl nicht so nothwendig. 6) Niemals gelingt, selbst bei der gröfsten Vorsicht, die Trennung der giftigen Krystalloïdsubstanzen so vollständig, dafs man in der dialysirten Flüssigkeit die betreffenden Stoffe unmittelbar durch Reagentien nachweisen könnte. 7) Die Abscheidung der in Flüssigkeiten von organischem Ursprung (Milch, Harn, Blut u. s. w.) gelösten organischen Basen geht nur sehr langsam und für jede derselben in besonderer Weise vor sich; bisweilen läfst sich die 5 bis 10 Tage dauernde Dialyse durch Erneuerung der Membran, sowie des äufseren Wassers beschleunigen. 8) In der dialysirten Flüssigkeit kann die Anwesenheit organischer Basen durch Jodquecksilberkalium direct nachgewiesen werden. 9) Bei organischen Basen, deren chemisches Verhalten nicht scharf ermittelt ist, oder welche noch mit organischen Materien gemengt sind, ist stets auch das physiologische Verhalten zu prüfen. — Zu ähnlichen Resultaten ist Letheby (1) bei Versuchen über die Dialyse von arseniger Säure und Brechweinstein gekommen.

(1) Chem. News XII, 228.

Ch. L. Bloxam (1) empfiehlt zur Aufschliefsung unlöslicher Substanzen bei der qualitativen Analyse die Anwendung eines Gemenges von 1 Th. fein gepulverter Kohle und 6 Th. Salpeter. Die zu untersuchende Substanz wird, innig gemengt mit 2 Th. kohlens. Natron und 14 Th. des verpuffenden Gemisches, in einem dünnen Porcellantiegel durch einen flammenden Spahn entzündet und die geschmolzene Masse mit Wasser, dann mit Säuren ausgezogen. Mit Ausnahme des Chromeisensteins lassen sich in dieser Weise alle unlöslichen Verbindungen, wie Quarzsand, Pfeifenthon, Flufsspath aufschliefsen. Schwerspath wird so vollkommen zersetzt, dafs sich dieses Verfahren zur Darstellung löslicher Barytsalze eignet. Zinnstein, Flintglas, Fensterglas, Chlorsilber, schwefels. Blei, Kryolith werden ebenfalls vollständig, Feldspath jedoch nur theilweise zerlegt. In solchen Fällen, wo auf schwefels. Salze keine Rücksicht zu nehmen ist, kann die Aufschliefsung mit Vortheil auch durch eine Mischung von 1 Th. der Substanz mit 4 Th. kohlens. Natron, 4 Th. Salpeter und 10 Th. feingeriebenem Schiefspulver bewirkt werden. Zur Aufsuchung von Alkalien verpufft man die unlösliche Substanz mit dem siebenfachen Gewicht eines Gemenges von 1 Th. Schwefel und 6 Th. salpeters. Baryt durch rasches Erhitzen in einem Porcellantiegel, kocht die erkaltete Masse mit Wasser aus und verfährt mit dem Filtrat nach der Entfernung des gelösten Baryts in gewöhnlicher Weise. Aus Flintglas, Feldspath und Kryolith läfst sich so der ganze Alkaligehalt in Lösung bringen. Aufschliefsung.

J. L. Smith (2) verwendet zur Aufschliefsung thonerdereicher Mineralien (Corund und Smirgel) zweifach-schwefels. Natron, sofern das zweifach-schwefels. Kali zur

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 226; Chem. News XII, 187, 195; Zeitschr. Chem. 1865, 682; Chem. Centr. 1865, 1055. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 248; Zeitschr. Chem. 1866, 64; Zeitschr. anal. Chem. IV, 412; Chem. News XII, 220.

Aufschliefsung. Bildung eines in Wasser und Säuren fast unlöslichen Kali-Thonerdedoppelsalzes Veranlassung giebt, während das entsprechende Natrondoppelsalz löslich ist.

Zum Aufschliefsen von Silicaten mittelst Flufssäure bedient sich Al. Müller (1) einer Bleischale, deren Deckel, um die eingesetzten Platinschalen gegen das Hineinfallen von Bleioxyfluorür zu schützen, mit einem dicken Ueberzug von Guttapercha versehen ist. Die Bleischale wird in einen flachen gufseisernen Grapen gestellt, der Zwischenraum mit frischgelöschtem Kalk ausgefüllt und eine mit Asphaltfirnifs angestrichene Haube von Schwarzblech darüber gestürzt, welche die aus der Bleischale entweichenden Dämpfe in den Kalkverschlufs führt.

Analyse von Fahlerzen. Hilger (2) fand, dafs bei der Analyse kobalthaltiger Fahlerze mittelst Chlorgas ein Theil des Kobalts mit dem Arsen und Antimon verflüchtigt wird. Er bewirkt defshalb die Auflösung mittelst einer Mischung von 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure in einer Retorte mit Vorlage, welche letztere verdünnte wässerige Weinsäure enthält. Die vom Säureüberschufs befreite und unter Weinsäurezusatz wieder verdünnte Lösung wird, nach der Behandlung mit schwefliger Säure, mit Schwefelwassertoff gefällt und die Schwefelmetalle durch Mehrfach-Schwefelkalium getrennt, wobei indessen stets geringe Mengen von Schwefelantimon ungelöst bleiben. Die Zerlegung des Fahlerzes nach Rivot, Beudant und Daguin (3) mittelst Chlor in alkalischer Lösung ergab sehr ungenügende Resultate.

Analyse von Mineralwassern. C. v. Than (4) zeigt, in einer Abhandlung über die Zusammenstellung der Resultate von Mineralwasser-Ana-

(1) J. pr. Chem. XCV, 51; Zeitschr. anal. Chem. IV, 408. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 500; J. pr. Chem. XCV, 358; Zeitschr. Chem. 1865, 347; Chem. Centr. 1865, 820. — (3) Jahresber. f. 1853, 680. — (4) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 347; Chem. Centr. 1865, 1047, 1078; im Ausz. Wien. acad. Anz. 1865, 65; Zeitschr. Chem. 1865, 411; Zeitschr. anal. Chem. IV, 227; Instit. 1865, 351.

Analyse von Mineralwassern.

lysen, dafs die bisherige Annahme : „in einer verschiedenartige Salze enthaltenden Lösung seien die elementaren Bestandtheile nach ihren relativen Verwandtschaften und den Löslichkeitsverhältnissen der denkbaren Salze vorhanden“ mit den Thatsachen im Widerspruch steht. Dafs z. B. schwefels. Kali und Chlornatrium in einer Lösung neben einander nicht unverändert bestehen, ergiebt sich schon daraus, dafs die beobachtete Löslichkeit eines solchen Salzgemenges nicht mit der berechneten zusammenfällt. So sind zur Bildung einer gesättigten Auflösung von 2 Aeq. KSO_4 und 2 Aeq. NaCl, je nach der angedeuteten Combination, die folgenden Wassermengen bei 20° erforderlich :

Combination	Gew. des Salzes	Gew. des Wassers
$2\,KSO_4 + 2\,NaCl$	2,912	17,752
$KSO_4 + NaCl + NaSO_4 + KCl$	2,912	14,476
$2\,NaSO_4 + 2\,KCl$	2,912	11,200.

Der Versuch ergab, dafs ein Gemenge von 2 $NaSO_4$ (1,420 Th.) und 2 KCl (1,492 Th.) bei 20° sich nicht in der berechneten Minimalmenge (11,2 Th.), sondern erst in der zur mittleren Combination erforderlichen Wassermenge (14,476 Th.) auflöst. Eben so scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 1,42 Grm. $NaSO_4$ in 6,888 Grm. Wasser mit einer solchen von 1,492 Grm. KCl in 4,312 Grm. Wasser schon nach 10 Minuten eine beträchtliche Menge von Salz aus. Hieraus und aus ähnlichen Versuchen mit Gemengen von salpeters. Kali und Chlornatrium oder salpeters. Natron und Chlorkalium ergiebt sich, dafs bei der Auflösung solcher Salzgemenge die elementaren Bestandtheile sich anders gruppiren, als der Annahme entspricht, nach welcher die gröfste Menge Wasser zur Lösung erforderlich wäre. Gyps ist, offenbar in Folge einer Wechselzersetzung, in kochsalzhaltigem Wasser weit löslicher als in reinem, und gleichwohl berechnet man den Kalk in einem Wasser, welches Calcium und Natrium in der Form von schwefels. Salzen und Chloriden enthält, als

Analyse von Mineralwassern.

schwefels. Kalk. Eben so ist es denkbar und selbst wahrscheinlich, dafs die beim Kochen eines Mineralwassers ausgeschiedenen kohlens. Salze des Kalks und der Magnesia, theilweise wenigstens, erst in der Siedehitze aus anderen kohlens. Salzen gebildet werden. Vermischt man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von Gyps in ausgekochtem Wasser mit einem Ueberschufs einer Lösung von frisch geschmolzenem kohlens. Natron, so scheidet sich der gröfsere Theil des Kalks als kohlens. Salz aus, aber die bei Luftabschlufs filtrirte, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht trübende Flüssigkeit liefert beim Kochen einen deutlichen Niederschlag von kohlens. Kalk, woraus mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dafs dieser Theil des kohlens. Kalks erst beim Kochen gebildet wird. — Von dem Princip ausgehend, dafs durch die Mineralwasser-Analysen nur das ausgedrückt werden solle, was durch analytische Versuche in exacter Weise bewiesen werden kann, empfiehlt Than: 1) die in 1000 (oder 10000) Th. Wasser enthaltenen Gesammtmengen der Elementarbestandtheile (und nicht imaginäre Salze) anzugeben, wie sie sich aus den directen Ergebnissen der Analysen berechnen, und 2) auch die relativen Aequivalente der elementaren Bestandtheile in Procenten auszudrücken. — Auch auf die Analysen anderer Gemenge, der Felsarten, Ackererde, Aschen u. s. w. erstreckt sich dieser Vorschlag.

A. W. Miller (1) hat, hauptsächlich um eine Gleichförmigkeit in der Ausführung wie in der Mittheilungsform der Resultate zu erzielen, das Verfahren genauer beschrieben, welches Er bei der Analyse von Trinkwassern für das zweckmäfsigste hält. Wir müssen auf dasselbe verweisen.

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 117; Chem. News XI, 269; Pharm. J. Trans. VII, 58; Zeitschr. anal. Chem. IV, 459.

Schneider (1) zeigt durch eine Reihe von vergleichenden Bestimmungen mit Quellwassern aus der Umgegend von Wien, daſs die Ermittelung der Härte eines Wassers mittelst Seifenlösung nur dann genaue Resultate giebt, wenn in dem Wasser neben Kalk nur sehr kleine Mengen von Magnesia enthalten sind und der Kalkgehalt selbst ein mäſsiger ist; in allen anderen Fällen wird der Härtegrad geringer gefunden, als er wirklich ist.

Zur Klärung von Bodenschlämmungsflüssigkeiten versetzt Al. Müller (2) dieselben mit so viel Seifenlösung, daſs sie beim Schütteln stark schäumen, übersättigt dann mit Essigsäure und schüttelt um, wo die sich abscheidende Fettsäure die feinen Schlammtheilchen in leicht abfiltrirbare Flocken einhüllt. — E. Wolff (3) hat einige Modificationen des im Jahresber. f. 1864, 686 erwähnten Entwurfs der Bodenanalyse mitgetheilt. Bodenanalyse.

M. Berthelot und A. de Fleurieu (4) haben das schon im Jahresber. f. 1863, 710 erwähnte Verfahren zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure im Wein nun ausführlich beschrieben. Die zur Titrirung erforderliche haltbare Lackmustinctur stellen die genannten Chemiker (5) in folgender Weise dar. Eine concentrirte wässerige Lackmuslösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, einige Minuten im Sieden erhalten und dann nach theilweisem Erkalten mit Barytwasser bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt. Den Barytüberschuſs entfernt man durch Einleiten von etwas Kohlensäure, filtrirt nach dem Aufkochen und vermischt nun die Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Weingeist. Erkennung von Säuren und Basen durch Farbstoffe.

(1) Aus der Zeitschr. des allg. österr. Apothekervereins 1864, Nr. 16 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 258; Chem. Centr. 1865, 559; Zeitschr. anal. Chem. IV, 224. — (2) J. pr. Chem. XCV, 52; J. pharm. [4] II, 416. — (3) Landw. Versuchsstationen VII, 296. — (4) Ann. ch. phys. [4] V, 177. — (5) Ebendaselbst, 189; Zeitschr. Chem. 1865, 698.

Erkennung von Säuren und Basen durch Farbstoffe.

Das durch Borsäure (aber nicht das durch Zirkonerde) geröthete und wieder getrocknete Curcumapapier färbt sich, nach K. Kraut (1), beim Eintauchen in verdünnte Kalilauge tiefblau. Fluorborkalium röthet nach Zusatz von Säuren Curcuma wie andere Borverbindungen; Fluorzirkonkalium röthet sehr wenig und nur am Rande deutlich, wo das Papier zugleich mit der sauren Flüssigkeit und Luft in Berührung war.

Schönbein (2) empfiehlt das Cyanin (3) als empfindlichstes Reagens zur Nachweisung freier Basen und Säuren. Die intensiv dunkelblaue Lösung dieses Farbstoffes (1 Th. Cyanin in 100 Th. Weingeist) wird durch alle, auch die schwächsten Säuren entfärbt, die farblose saure Lösung desselben (1 Vol. der blauen alkoholischen Lösung und 2 Vol. Wasser, das 0,001 Schwefelsäure enthält) durch alle Basen gebläut. In Wasser läſst sich z. B. ein Kohlensäuregehalt, der durch Kalk oder Barytwasser nicht mehr erkennbar ist, oder ein nur 1 Milliontel betragender Schwefelsäuregehalt durch die genügend verdünnte blaue Cyaninlösung noch mit Sicherheit nachweisen, und eben so sicher sind die kleinsten Spuren von Alkalien oder löslichen Metalloxyden an der blauen Färbung der farblosen Cyaninlösung zu erkennen. Wasser, welches einige Augenblicke mit gepulvertem Massicot oder mit Magnesia geschüttelt und dann filtrirt wurde, giebt dieselbe z. B. deutlich, und selbst wiederholt destillirtes Wasser wird in Folge eines spurweisen Ammoniakgehaltes gebläut, obwohl dasselbe sich mit dem Neſsler'schen Reagens (4) nicht trübt. Destillirtes Wasser, welches sich mit der farblosen Lösung nicht bläut und die blaue Lösung nicht entfärbt, enthält nach Schönbein neutrales kohlens. Ammoniak.

---

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 168; Zeitschr. Chem. 1866, 68. — (2) J. pr. Chem. XCV, 449 und in der S. 428 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1862, 351; f. 1863, 429. Vgl. auch S. 423 dieses Berichtes. — (4) Jahresber. f. 1856, 410.

Fr. Rüdorff (1) bedient sich zur Bestimmung kleiner Mengen von Kohlensäure im Leuchtgas einer Methode, welche darauf beruht, daſs die Kohlensäure durch concentrirte Kalilauge absorbirt und durch das gleiche Volum Kalilauge ersetzt wird. Der dazu erforderliche Apparat besteht aus einer dreihalsigen (nahezu 1 Liter fassenden) Flasche, deren erster Tubulus ein mit Indiglösung gefülltes Manometer mit Millimetertheilung, der zweite zwei mit Hähnen versehene Glasröhren (die eine bis auf den Boden reichend), der dritte eine in CC. getheilte Hahnpipette mit Kalilauge trägt. Zur Beseitigung von Temperaturschwankungen wird die Flasche in Wasser von der Zimmerwärme gesetzt und nach längerem Einleiten des Gases durch Oeffnen und Schlieſsen der Hähne am Ableitungs- und Zuleitungsrohr der innere und äuſsere Druck ins Gleichgewicht gebracht. Man läſst dann aus der Pipette einige Tropfen Kalilauge zuflieſsen, bis keine Absorption mehr stattfindet und bis der innere Druck dem äuſseren wieder gleich ist. Das in der Pipette verschwundene Volum Kalilauge ist dann gleich dem der vorhanden gewesenen Kohlensäure. Kohlensäure.

K. Kraut (2) macht bezüglich des Verhaltens phosphors. Salze gegen Kobaltlösung auf der Kohle darauf aufmerksam, daſs nur die halbphosphors. Salze des Baryts, Strontians, Kalks, der Magnesia und des Zinkoxyds sich beim Glühen mit Kobaltlösung röthlich bis blau färben, die drittelphosphors. Salze dagegen nur grau bis grauschwarz. Drittelphosphors. Natron giebt noch ein blaues Glas, setzt man aber noch drittelphosphors. Kalk zu, so wird die Probe grau. Phosphorsäure.

(1) Pogg. Ann. CXXV, 75 (mit Zeichnung); Zeitschr. anal. Chem. IV, 231; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 474; Chem. Centr. 1865, 862. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 166; Zeitschr. Chem. 1866, 62.

Phosphorsäure.

R. Fresenius (1) ermittelte die Bedingungen, unter welchen die Ausfällung der Phosphorsäure mittelst molybdäns. Ammoniak am vollständigsten erreicht wird. Das Ergebniſs der Versuche ist : 1) die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung mit Molybdänsäure giebt an und für sich befriedigende Resultate. 2) Salpetersäure beeinträchtigt, selbst wenn sie in sehr groſsem Ueberschuſs vorhanden ist, die Genauigkeit nicht. 3) Salzsäure verhindert, wenn sie in gröſserer Menge anwesend ist, die Fällung ganz oder theilweise; erst wenn ihre Menge etwa 3,3 pC. der Flüssigkeit beträgt, nähern sich die (indessen stets zu niedrigen) Resultate der Wahrheit. 4) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Salpetersäure ist eine etwas gröſsere Menge von Salzsäure noch nachtheiliger, so daſs schon 3,3 pC. derselben die Bildung eines Niederschlags gänzlich verhindern. 5) Schwefelsäure, Eisenchlorid, Chloraluminium üben, selbst bei gröſserer Menge, keinen nachtheiligen Einfluſs aus. 6) Bei Anwesenheit von viel Salmiak werden die Resultate etwas zu niedrig und eben so auch bei steigender Verdünnung mit Wasser.

F. Knapp (2) hat gezeigt, daſs in einer viel Thonerde enthaltenden Lösung die Phosphorsäure nach dem von W. Mayer (3) angegebenen Verfahren nicht bestimmt werden kann, sofern in der alkalischen weinsäurehaltigen Lösung die Fällung der phosphors. Ammoniak-Magnesia durch die Thonerde (aber nicht durch Eisenoxyd) ganz oder theilweise verhindert wird. — R. Pribram (4) überzeugte sich von der Richtigkeit dieser Beobachtung.

G. Jones (5) hat das nachstehende Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des in dem sogenannten

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 446; Zeitschr. Chem. 1865, 473; Chem. News XII, 78. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 151; Zeitschr. Chem. 1866, 62; Chem. Centr. 1866, 270. — (3) Jahresber. f. 1857, 576. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 184. — (5) Chem. News XII, 13; Zeitschr. Chem. 1865, 689; Chem. Centr. 1866, 111.

Kalksuperphosphat vorhandenen phosphors. Kalks erdacht. 100 Gran der Probe werden mit 50 Gran fein gepulvertem Bleioxyd und Wasser etwa 15 Minuten im Sieden erhalten, dann filtrirt und ein aliquoter Theil des auf ein bestimmtes Volum verdünnten schwefelsäurefreien Filtrats mit Chlorcalcium und einem Ueberschufs wässerigen Ammoniaks von bekannter Stärke versetzt. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs die mit Bleioxyd behandelte Lösung nur sauren phosphors. Kalk enthalte, und dafs folglich die Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak der Gleichung : $CaO, PO_5 + 2CaCl + 2NH_4O = 3CaO, PO_5 + 2NH_4Cl$ entspreche, berechnet Jones den vorhandenen phosphors. Kalk aus der verbrauchten, durch Titriren des Ueberschusses ermittelten Ammoniakmenge. — W. Arnot (1) hat sich durch Versuche überzeugt, dafs bei Bestimmungen des phosphors. Kalks (in Coprolithen z. B.) durch Ausfällen der salzs. Lösung mittelst Ammoniak die Menge des Niederschlags von der Menge der vorhandenen Säure, beziehungsweise des gebildeten Salmiaks in der Art abhängig ist, dafs bei einer gröfseren Quantität Salzsäure ein Verlust von mehr als 10 pC. des phosphors. Kalks eintreten kann (2). — R. Warington j. (3) bespricht die verschiedenen zur Analyse von Düngerphosphaten vorgeschlagenen Verfahrungsweisen bezüglich ihrer Genauigkeit und empfiehlt aufser einigen anderen auch die von Ihm selbst (4) angegebene.

Phosphorsäure.

Zur Unterscheidung der Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen Phosphorsäure und Metaphosphorsäure benutzt C. D. Braun (5) eine Lösung von Luteokobaltchlorid (Kobaltihexaminchlorid), welche in einer Lösung von pyrophosphors. Alkali bei mäfsiger Verdünnung sogleich, bei starker Verdünnung erst beim Schütteln einen

Pyrophosphorsäure.

(1) Chem. News XI, 49; Chem. Centr. 1865, 718. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 588. — (3) Chem. News XII, 209; Bull. soc. chim. [2] V, 361. — (4) Jahresber. f. 1864, 693. — (5) Zeitschr. anal. Chem. III, 468; Zeitschr. Chem. 1865, 452.

blafs röthlich-gelben krystallinischen Niederschlag (von der empirischen Formel $Co_6H_{54}N_8P_5O_{34}$) erzeugt. In den verdünnten Lösungen der Alkalisalze der gewöhnlichen und der Metaphosphorsäure entstehen erst nach einigen Stunden Niederschläge, die sich von dem der Pyrophosphorsäure leicht unterscheiden. Der letztere ist nur wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Ammoniaksalzen, sowie in Säuren; durch Alkalien wird er in der Wärme zersetzt.

Schwefel. Bei Bestimmungen des Schwefels in Schwefelmetallen bei Gegenwart von Schwefelsäure, nach dem von H. Rose angegebenen Verfahren, leitet O. Lindt (1) den durch Erhitzen im Chlorstrom gebildeten Chlorschwefel in Natronlauge, welche sich in einer geeignet gebogenen Kugelröhre befindet. In dem geglühten und wieder gelösten Verdampfungsrückstand der mit Chlor übersättigten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Schwefels als Schwefelsäure enthalten.

Verstraet (2) benutzt zur volumetrischen Bestimmung des Schwefels in alkalischen Schwefelmetallen (in der rohen Soda z. B.) statt des von Lestelle (3) empfohlenen salpeters. Silberoxydammoniaks die Anwendung einer Normallösung von salpeters. Kupferoxydammoniak, welche zur Bestimmung von Schwefelnatrium 9,737 Grm., zur Bestimmung von Schwefelkalium 6,88 Grm. Kupfer im Liter enthält. Die Titrirung geschieht in derselben Weise, wie sie von Pelouze für die Bestimmung des Kupfers beschrieben worden ist.

Chlor, Brom und Jod. Al. Mitscherlich (4) benutzt zur Erkennung sehr

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 370. — (2) Compt. rend. LX, 348; J. pharm. [2] I, 283; Chem. News XII, 109; Zeitschr. Chem. 1865, 345; Dingl. pol. J. CLXXVI, 43; Zeitschr. anal. Chem. IV, 216. — (3) Jahresber. f. 1862, 569. — (4) Pogg. Ann. CXXV, 629; Zeitschr. anal. Chem. IV, 153; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 689; J. pr. Chem. XCVII, 218; Phil. Mag. [4] XXX, 449; Chem. News XII, 243; Sill. Am. J. [2] XLI, 112.

kleiner Mengen von Chlor, Brom und Jod das Spectrum ihrer Verbindung mit Kupfer (1) und verfährt dabei in folgender Weise. Die getrocknete feste Substanz wird mit dem halben Gewicht schwefels. Ammoniaks und $^1/_{10}$ Kupferoxyd innig gemengt und das Gemenge in die kugelförmige Erweiterung eines Glasrohres gebracht, welches auf der einen Seite mit einem, einen continuirlichen Strom gebenden, Wasserstoffapparat in Verbindung steht und auf der anderen Seite nahe der Kugel offen ist. Ueber die Masse leitet man das Wasserstoffgas, entzündet es und erhitzt sie langsam. Es färbt sich die Flamme stets Anfangs etwas durch eine Oxydationsstufe des Kupfers, bis das Kupfer reducirt ist; man sieht hierbei durch den Spectralapparat eine Helligkeit im Grün, die meist zu unklar ist, um ein bestimmtes Spectrum deutlich erkennen zu lassen; später treten dann sehr deutlich die Spectren der Haloïdsalze des Kupfers auf (2). Bei sehr schwachen Reactionen erkennt man die Chlorverbindung am besten durch die Linien bei 105 und 109 und durch die Helligkeit bei 85 bis 87 der Scala; die Bromverbindung durch die Helligkeiten bei 85, 88,5 und 92; das Jodkupfer durch die Helligkeiten bei 96,99 und 102,5. Es läfst sich so $^1/_4$ pC. Chlor, $^1/_2$ pC. Brom und 1 pC. Jod nachweisen. Bei kleineren Mengen wird die Reaction sehr verdunkelt, sofern das sich zersetzende schwefels. Ammoniak das Ammoniakspectrum zeigt. Man fällt in diesem Fall die Haloïde durch ein Silbersalz aus und untersucht den getrockneten und mit 2 Th. Kupferoxyd innig gemengten Niederschlag in der oben angegebenen Weise. Es läfst sich so weniger als $^1/_{10}$ pC. Chlor, $^1/_9$ pC. Brom und $^1/_8$ pC. Jod erkennen. Sofern die Kupferverbindungen verschieden flüchtig sind, treten hierbei die Spectren nach einander auf, zuerst das

Chlor, Brom und Jod.

(1) Vgl. auch die Angaben von Diacon S. 87 ff. dieses Berichtes. — (2) Zeichnungen dieser Spectren finden sich in der im Jahresber. f. 1864, 112 citirten Abhandlung.

Chlor, Brom und Jod.

des Chlorkupfers, dann das des Bromkupfers, zuletzt das des Jodkupfers. Je langsamer die Verflüchtigung stattfindet, desto genauer sind die Beobachtungen. Sind neben einem grofsen Ueberschufs der Chlorverbindung nur Spuren von Jod und Brom vorhanden, so fällt man die Lösung mit etwa $^1/_{10}$ Grm. salpeters. Silber und benutzt den das Jod und Brom in relativ gröfserer Menge enthaltenden Niederschlag zur Prüfung.

Zur Bestimmung des Jods in dem jodwasserstoffs. Salz einer organischen Base digerirt K. Kraut (1) die Lösung der letzteren mit einer bekannten Menge von frisch gefälltem Chlorsilber, wo sich aus der Gewichtszunahme des letzteren der Jodgehalt ergiebt. Die ablaufende Lösung des salzs. Salzes ist dann noch für andere Zwecke verwendbar.

A. Vogel (2) giebt an, dafs eine mit Kochsalz versetzte Lösung von Jodkaliumkleister ein eben so haltbares und empfindliches Reagens auf freies Chlor abgebe, als das mittelst Chlorzink bereitete.

Salpetrige Säure.

Zur Nachweisung von salpetriger Säure in solchen Fällen, wo, wie bei Anwesenheit von Cyankalium, die Reaction mit Jodkalium-Stärkekleister nicht angewendet werden kann, benutzt C. D. Braun (3) das (schon im Jahresber. f. 1864, 266 erwähnte) Verhalten einer cyankaliumhaltigen Kobaltlösung gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine verdünnte Lösung von salpetrigs. Kali mit etwas Cyankalium, dann mit einigen Tropfen möglichst neutraler Chlorkobaltlösung und wenig Essigsäure, oder schichtet man die durch Essigsäure schwach angesäuerte Cyankobalt-Cyankaliumlösnng mit dem salpetrigs. Kali,

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 167; Zeitschr. Chem. 1866, 63; Chem. Centr. 1866, 303. — (2) Aus dem N. Repert. f. Pharm. XIV, 54 in Chem. Centr. 1865, 750. — (3) Zeitschr. anal. Chem. III, 467; Zeitschr. Chem. 1865, 452.

so entsteht eine rosaorangerothe Färbung oder ein eben so gefärbter Saum. Salpetrige Säure.

Ch. R. C. Tichborne (1) schlägt vor, die salpetrige Säure in einem salpetrigs. Alkali aus der Menge von Chromoxyd zu bestimmen, welches nach der Gleichung: $4Cr_2\Theta_3 + 3N_2\Theta_3 = 3N_2\Theta_5 + 2Cr_4\Theta_3$ aus Chromsäure entsteht. Er vermischt bei guter Abkühlung die Lösungen von etwa 2 Grm. des salpetrigs. Salzes und 3 Grm. zweifach-chroms. Kali's in einem wohlverschlossenen Glas. Das durch Reduction gebildete Chromoxyd soll aus der nahezu mit Kali, zuletzt mit Ammoniak neutralisirten Lösung in der Siedehitze ausgefällt und nach nochmaliger Fällung mit Ammoniak gewogen werden.— J. T. Miller (2) bestimmt die salpetrige Säure volumetrisch mit übermangans. Kali, wie diefs schon früher von Feldhaus (3) geschehen ist.

Die vollständige Umwandlung salpeters. Salze der Alkalien in Chlormetalle gelingt, nach B. Lucanus (4), weit leichter und sicherer, als durch wiederholtes Verdampfen mit Salzsäure, wenn man die Lösung derselben mit einer auf 1 Th. Salz 4 bis 6 Th. betragenden Menge von Zucker verdunstet, den Rückstand glüht und das Alkali mit Salzsäure auszieht. Kali und Natron.

H. Laspeyres (5) benutzt die Beobachtung von Brunner (6) über die völlige Reducirbarkeit des Platinchlorids in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei der quantitativen Bestimmung der Alkalien. Die Lösung der gewogenen, in bekannter Weise von den alkalischen Erden und durch vorsichtiges Erhitzen und Wiederauflösen auch

(1) Chem. News XII, 147; Zeitschr. Chem. 1865, 741; Zeitschr. anal. Chem. IV, 444. — (2) Pharm. J. Trans. [2] VII, 95; Chem. Centr. 1865, 1164. — (3) Jahresber. f. 1862, 579. — (4) Zeitschr. anal. Chem. III, 403; Zeitschr. Chem. 1865, 473. — (5) J. pr. Chem. XCIV, 193; Zeitschr. Chem. 1865, 345; Zeitschr. anal. Chem. IV, 415; Chem. Centr. 1865, 717; Bull. soc. chim. [2] IV, 200. — (6) Jahresber. f. 1864, 124.

Kali und Natron.

nahezu von der Magnesia befreiten Chlormetalle wird zur Ermittelung des Kali's mit Platinchlorid gefällt und das alkohol- und ätherhaltige Filtrat in einem Kolben zur Trockne verdunstet. Nach dem Wiederauflösen des Rückstandes in wenig Wasser füllt man den zu verschließenden Kolben mit Wasserstoff, wenn nöthig wiederholt, und filtrirt dann nach etwa 24 Stunden das ausgeschiedene Platin ab. Im Filtrat bestimmt man die vorhandene kleine Menge von Magnesia durch Fällung mit phosphors. Natron und Ammoniak, wo sich das Natron aus der Differenz ergiebt.

Die von Th. Scheerer (1) zur Bestimmung der Alkalien neben Magnesia angegebene Methode läfst sich, nach C. Rube (2), in der Art vereinfachen, dafs man das Abwägen der in Wasser aufgelösten schwefels. Salze ganz unterläfst und nur die Summe der trockenen schwefels. Salze bestimmt. In der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung derselben fällt man zuerst das Kalium als Kaliumplatinchlorid aus; aus dem durch nochmaliges Verdampfen von dem Rest des Platindoppelsalzes befreiten Filtrat entfernt man den Platinüberschufs durch Salmiak und fällt dann die Magnesia durch phosphors. Natron. Der Natrongehalt ergiebt sich, wie bei Scheerer's Verfahren, aus der Differenz der Gewichte der gefundenen und berechneten schwefels. Salze.

Rubidium und Cäsium.

J. Redtenbacher (3) gründet auf die verschiedene Löslichkeit der Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums eine neue Trennungsmethode dieser Metalle. Alle drei Alaune sind in heifsem Wasser gleich löslich; bei 17° lösen aber 100 Th. Wasser :

Kalialaun	Rubidiumalaun	Cäsiumalaun
13,5 Th.	2,27 Th.	0,619 Th.

(1) Jahresber. f. 1859, 675. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 117; Zeitschr. anal. Chem. IV, 415; Zeitschr. Chem. 1865, 344; Chem. Centr. 1865, 400; Bull. soc. chim. [2] IV, 35. — (3) Wien. acad. Anz. 1865, 39; J. pr. Chem. XCIV, 442; Chem. Centr. 1865, 625; Zeitschr. anal. Chem. IV, 97; Zeitschr. Chem. 1865, 345; Instit. 1865, 216; Phil. Mag. [4] XXIX, 375.

Es ist demnach, im Vergleiche mit den bisher gebrauchten Platinsalzen, der Kalialaun 13 mal, der Rubidiumalaun 15 mal, der Cäsiumalaun 88 mal löslicher als die correspondirenden Platinsalze; das relative Verhältnifs der Löslichkeit der Alaune und Platinsalze in Wasser von 17° wird durch nachstehende Zahlen ausgedrückt :

	Kaliumsalz		Rubidiumsalz		Cäsiumsalz
Alaune	22	:	4	:	1
Platinsalze	15	:	2	:	1.

E. Sonstadt (1) empfiehlt, wie schon früher Anthon (2), zur Nachweisung des Kalks neben Magnesia die Anwendung des wolframs. Natrons. Eine selbst sehr verdünnte Auflösung eines Kalksalzes setzt auf Zusatz von wolframs. Natron und darauf folgendes Erwärmen auf 40 bis 50° einen schweren Niederschlag von wolframs. Kalk ab, während Magnesiasalze nur in concentrirter Lösung krystallinisch gefällt werden. Der wolframs. Kalk ist in den Salzen der Magnesia und des Ammoniaks und, wie R. Böttger (3) fand, auch in einem Ueberschufs des wolframs. Natrons etwas löslich. R. Fresenius (4) zeigt, dafs in einer $^1/_{1000}$ Kalk enthaltenden Lösung durch wolframs. Natron beim Stehen ein krystallinischer Niederschlag gebildet wird, der aber schon bei $^1/_{10000}$ Kalk zweifelhaft wird. Da auch bei Anwesenheit eines Magnesiasalzes in einer $^1/_{40000}$ Kalk enthaltenden Lösung durch Zusatz von wenig Schwefelsäure und des gleichen oder des doppelten Volums Alkohol noch Gyps ausgeschieden wird, so ist diese letztere Erkennungsweise des Kalks der mit wolframs. Natron vorzuziehen. Kalk.

Zur Trennung von Kalk und Magnesia löst A. Chizynski (5) den Verdampfungsrückstand der salzs. Lösung

(1) Chem. News XI, 97; Zeitschr. anal. Chem. IV, 97; Zeitschr. Chem. 1865, 316; Chem. Centr. 1866, 110; J. pharm. [4] II, 188; Bull. soc. chim. [2] V, 441. — (2) Berzelius' Jahresber. XVII, 189. — (3) Aus dem polytechn. Notizblatt 1865, 160 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 98. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IV, 98. — (5) Zeitschr. anal. Chem. IV, 348; Zeitschr. Chem. 1866, 478.

beider Basen in starkem Weingeist, digerirt die Lösung mit nur wenig überschüssiger concentrirter Schwefelsäure und wascht den aus schwefels. Kalk und etwas schwefels. Magnesia bestehenden Niederschlag zuerst, bis zur völligen Entfernung der Säure, mit starkem, fast absolutem Alkohol und schliefslich mit 35- bis 40procentigem Weingeist, bis das Filtrat keinen festen Rückstand mehr läfst. Nach der Entfernung des Alkohols wird die Magnesia in üblicher Weise bestimmt. Auch bei Anwesenheit von Phosphorsäure giebt dieses Verfahren genaue Resultate.

Magnesia. Der beim Aufsuchen von Magnesia statt der krystallinischen phosphors. Ammoniak-Magnesia öfters entstehende geringe flockige Niederschlag besteht nach Ch. L. Bloxam (1) aus phosphors. Thonerde.

Fr. Stolba (2) empfiehlt zur Scheidung der Magnesia von Kali und Natron die Fällbarkeit dieser letzteren Basen durch Kieselflufssäure, unter Zusatz von Weingeist. Nur bei einem Gemenge von viel schwefels. Magnesia mit wenig Natronsalz ist diese Scheidungsmethode nicht anwendbar.

Kieselsäure. Al. Müller (3) beobachtete bei Versuchen zur quantitativen Bestimmung des Quarzgehalts in Silicatgemengen, dafs Quarzpulver beim Erhitzen mit Phosphorsäurehydrat bis zum starken Verdampfen des letzteren, in kleisterartig aufquellendes Kieselsäurehydrat verwandelt wird. Digerirt man ein feingepulvertes Silicat mit 15 bis 20 Th. Phosphorsäurehydrat etwas unterhalb der Verdampfungstemperatur, so wird vorzugsweise das Silicat zerlegt, während beigemengter Quarz, wenigstens zum gröfseren Theil, unangegriffen bleibt.

(1) Chem. soc. J. [2] III, 98; Chem. News XI, 197; Zeitschr. anal. Chem. IV, 98; Chem. Centr. 1865, 911. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 172; Chem. Centr. 1866, 47; Zeitschr. Chem. 1865, 742; Zeitschr. anal. Chem. IV, 160. — (3) J. pr. Chem. XCV, 43.

Kieselsäure.

Fr. Stolba (1) empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung der Kieselsäure im Wasserglas, die verdünnte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung desselben mit einem großen Ueberschuß einer mit dem gleichen Volum Weingeist vermischten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Fluorkalium auszufällen und die Menge des letzteren in der früher angegebenen Weise zu ermitteln. Die Glasgefäße, in welchen die Fällung vorgenommen wird, sind innen mit einer Paraffinschichte zu überziehen.

Thonerde.

J. Löwe (2) gießt zur Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd die möglichst neutrale Lösung beider Oxyde in erhitzte überschüssige Kalilauge. Das ungelöst bleibende Eisenoxyd wird, wenn es in größerer Menge vorhanden ist, nach dem Auswaschen nochmals in Salzsäure gelöst, mit Kali gefällt und schließlich mit heißer verdünnter Salmiaklösung gewaschen. Aus der alkalischen Flüssigkeit scheidet man die Thonerde als leicht auswaschbares Hydrat (vgl. S. 181) durch Erhitzen mit einer Lösung von Salmiak ab.

E. Fleischer (3) gründet auf die Unlöslichkeit der phosphors. Thonerde in Wasser und in verdünnter Essigsäure, so wie darauf, daß der Niederschlag in dem Fall eine der Formel Al_2O_3, PO_5 entsprechende Zusammensetzung hat, wenn die mit essigs. Natron versetzte Thonerdelösung in die überschüssige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung eines dreibasisch-phosphors. Salzes gegossen wird, eine volumetrische Bestimmung der Thonerde (und der Phosphorsäure) in solchen Flüssigkeiten, welche frei sind von alkalischen Erden, schweren Metalloxyden, Kieselsäure, Arsensäure, Phosphorsäure und nicht flüchtigen organischen Substanzen. Man läßt die (wenn nöthig schwach angesäuerte) mit

(1) J. pr. Chem. XCVI, 175; Zeitschr. anal. Chem. IV, 168; Zeitschr. Chem. 1865, 748; Chem. Centr. 1866, 189. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 355. — (3) Ebendaselbst, 19; Zeitschr. Chem. 1865, 649; Chem. Centr. 1865, 1044.

essigs. Natron versetzte Thonerdelösung aus einer Quetschhahnbürette in die (am zweckmäfsigsten mit dem Salz NaO, NH_4O, HO, PO_5 + 8 HO) bereitete Zehntel-Normallösung fliefsen und ermittelt die beendigte Fällung, indem man einen Theil der Flüssigkeit durch Aufsaugen in ein unten mit Filtrirpapier verschlossenes Glasrohr und Wiederausfliefsenlassen in ein Uhrglas klärt. — Zur Bestimmung der Phosphorsäure in derselben Weise wendet man eine (im Liter 5,15 Grm. Thonerde enthaltende) Zehntel-Normallösung von Kalialaun an.

Alaun. F. Stolba (1) löst zur Ermittelung des Kalialauns in einem Gemenge desselben mit Ammoniakalaun etwa 1 Grm. des zu prüfenden Salzes in wässeriger, 4- bis 5 procentiger Kieselfluorwasserstoffsäure, vermischt die Lösung unter Abkühlung mit dem gleichen Volum Weingeist von 70 bis 74 pC. und bestimmt dann das mit schwachem Weingeist ausgewaschene Fluorsiliciumkalium volumetrisch mittelst normaler Kalilauge.

Lanthan, Didym. Cl. Winkler (2) bewirkt die annähernde Trennung des Lanthans von Didym in ähnlicher Weise, wie die des Kobalts vom Nickel (3), durch übermangans. Kali und Quecksilberoxyd. Vermischt man eine möglichst neutrale salzs. Lösung von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd mit gefälltem Quecksilberoxyd und fügt nun unter Umrühren eine verdünnte Lösung von reinem übermangans. Kali zu, so lange dessen Farbe verschwindet, so bleibt alles Lanthan (mit Spuren von Didym) in Lösung, während der gebildete Niederschlag Ceroxyd und Didymsuperoxyd (neben Quecksilberoxyd und Mangansuperoxyd) enthält. Nach dem Entfernen des Quecksilberoxyds durch Glühen wird dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 38; J. pr. Chem. XCVI, 43; Chem. Centr. 1865, 653; Zeitschr. anal. Chem. IV, 218. — (2) J. pr. Chem. XCV, 410; Chem. Centr. 1865, 1007; Zeitschr. Chem. 1865, 696; Zeitschr. anal. Chem. IV, 417. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 716.

mit Schwefelsäure verdampft und aus der concentrirten wässerigen Lösung der schwefels. Salze Cer und Didym durch Eintragen von festem schwefels. Kali als Doppelsalze gefällt. Letztere werden mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Kali gewaschen, dann durch oxals. Ammoniak gefällt und nach dem Glühen der oxals. Salze das rückständige Gemenge von Cer- und Didymoxyd nach bekannten Methoden getrennt. Die das Lanthan enthaltende Lösung wird, nach der Entfernung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff, mit Oxalsäure gefällt und das ausgewaschene oxals. Lanthanoxyd geglüht. Es enthält nur Spuren von Didymoxyd. Diese Trennung gelingt nur bei Gegenwart von Cer. Eine cerfreie Lösung von Lanthan und Didym giebt zwar mit Quecksilberoxyd und übermangans. Kali eine schwache Fällung von Didymoxyd, der bei weitem gröfsere Theil bleibt aber mit dem Lanthan gelöst. Erst bei Zusatz eines Cersalzes wird alles Didym mitgefällt. Lanthan, Didym.

Nach einer Angabe von R. Hermann (1) wird eine Lösung von schwefels. Zirkonerde, wie sie durch Verdampfen von Zirkonerde mit überschüssiger Schwefelsäure (ohne das Salz zum Glühen zu erhitzen) erhalten wird, durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Eine Lösung von krystallisirter salzs. Zirkonerde giebt dagegen mit Ferrocyankalium einen weifsen durchscheinenden Niederschlag. Durch oxals. Ammoniak werden beide Zirkonerdesalze gefällt. Zirkonerde.

A. Terreil (2) versetzt zur Nachweisung kleiner Mengen von Chrom im Roheisen oder in Eisenerzen die das Eisen als Oxyd enthaltende Lösung mit einem Ueberschufs von sehr concentrirter Kalilauge, und dann, nach Chrom.

(1) J. pr. Chem. XCV, 127. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 80; Chem. News XI, 136; Zeitschr. Chem. 1865, 320; Dingl. pol. J. CLXXVII, 491; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 94; Chem. Centr. 1866, 48; Zeitschr. anal. Chem. IV, 440.

Chrom. dem Erhitzen auf 80 bis 90°, mit sehr verdünntem übermangans. Kali, bis die Flüssigkeit schwach grünlich geworden ist. Man filtrirt nun und versetzt das mit Essigsäure übersättigte Filtrat mit essigs. Blei, wo bei Anwesenheit von Chrom gelbes chroms. Blei niederfällt. Dasselbe Verfahren ist auch zur Auffindung von Spuren von Wolfram, Vanadin oder Molybdän anwendbar.

A. Souchay (1) überzeugte sich, dafs die Bestimmung des Chroms durch Fällung des Oxyds mittelst Ammoniak in dem Fall gute Resultate giebt, wenn die Fällung statt in Glasgefäfsen in Platin- oder Porcellanschalen vorgenommen wird.

W. Gibbs (2) gründet auf die Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure durch Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd in alkalischer Lösung eine Trennung desselben von den Oxyden des Eisens, des Mangans, Kobalts, Nickels und Zinks, so wie von der Thonerde und der Magnesia. Bei Anwendung von Chlor oder Brom als Oxydationsmittel neutralisirt man schliefslich mit Essigsäure und fällt bei Abwesenheit von Schwefelsäure die Chromsäure durch essigs. Baryt. Zweckmäfsiger ist es indessen, die neutrale, mit einem Ueberschufs von essigs. Natron versetzte Chromoxydlösung *heifs* mit Chlor zu behandeln und die freiwerdende Säure von Zeit zu Zeit durch kohlens. Natron abzustumpfen. Thonerde und Eisenoxyd scheiden sich hierbei in der Siedehitze ab, während die anderen Oxyde neben der als Blei- oder Barytsalz ausfällbaren Chromsäure gelöst bleiben. Will man die Chromsäure durch salpeters. Quecksilberoxydul abscheiden, so mufs diefs kalt geschehen, weil leicht ein Theil der Chrom-

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 66; Zeitschr. Chem. 1865, 688; Chem. Centr. 1865, 1086. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 58; Zeitschr. anal. Chem. III, 327 ff; J. pr. Chem. XCV, 356; Zeitschr. Chem. 1865, 307; Chem. Centr. 1865, 405 ff.; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 133; Chem. News XI, 101, 102, 125, 147, 148, 174.

säure reducirt wird; die Fällung mit essigs. Baryt oder -Bleioxyd ist indessen zweckmäſsiger. Chromoxyd kann, wie bekannt, von Eisenoxyd und Thonerde nicht mittelst essigs. Natron getrennt werden, obwohl dasselbe für sich dadurch nicht gefällt wird. Chrom.

C. Rube (1) benutzt die der Gleichung $24 (FeCy_3K_2) + 8 CrO_3 = 12 (Fe_2Cy_6K_3) + 4 Cr_2O_3 + 12 KO$ entsprechende Umwandlung von Ferrocyankalium in Ferridcyankalium durch Chromsäure zur volumetrischen Bestimmung der letzteren in ihren Salzen. Die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte und auf 150 CC. verdünnte Lösung von 0,3 bis 0,7 Grm. des chroms. Salzes wird mit einer (im Liter 40 Grm. enthaltenden) Auflösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt, bis alle Chromsäure reducirt und ein kleiner Ueberschuſs von gelbem Blutlaugensalz vorhanden ist, was daran erkannt wird, daſs ein Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit stark saurem Eisenchlorid sich nicht mehr braun, sondern grünlich färbt. Es ist zweckmäſsig, durch eine vorläufige Probe mit dem gleichen Gewicht des Salzes den Verbrauch des Blutlaugensalzes annähernd zu ermitteln und dann mit einer anderen Portion die Endreaction schärfer festzustellen. Von den verbrauchten Bürettegraden zieht man so viele ab, als zur Hervorrufung der Reaction auf Eisenchlorid in einer gleichen Menge von Flüssigkeit erforderlich sind.

Zur Abscheidung des Mangans für analytische Zwecke kocht C. Rube (2) die salzs., nahezu mit kohlens. Natron neutralisirte Lösung mit einem Ueberschuſs von frisch gefälltem Quecksilberoxyd ein bis zwei Stunden lang. Es wird hierbei alles Mangan als Superoxyd, nebst Eisenoxyd Mangan.

(1) J. pr. Chem. XCV, 53; Zeitschr. Chem. 1865, 542; Zeitschr. anal. Chem. IV, 444; Chem. Centr. 1865, 1022; Bull. soc. chim. [2] III, 361. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 246; Zeitschr. Chem. 1865, 347; Zeitschr. anal. Chem. IV, 421; Chem. Centr. 1865, 830; Bull. soc. chim. [2] IV, 119.

Mangan. und Thonerde gefällt, während Kalk und Magnesia in Lösung bleiben. Der auf einem gewogenen Filter abfiltrirte und bei 100° getrocknete Niederschlag wird gewogen, ein Theil desselben in Salzsäure gelöst und nach der Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, Mangan, Eisen und Thonerde nach bekannten Methoden getrennt. In der von dem Niederschlag abfiltrirten, meist durch ein basisches Quecksilbersalz getrübten, aber mit Salzsäure sich klärenden Flüssigkeit, bestimmt man nach der Ausfällung des Quecksilbers mittelst Schwefelwasserstoff den Kalk und die Magnesia.

Das von Schiel (1) angegebene Verfahren zur Trennung des Mangans von alkalischen Erden (Einleiten von Chlor in die mit essigs. Natron versetzte Lösung) ist nach Gibbs (2) zwar zweckmäfsiger als die Scheidung mittelst Bleisuperoxyd (3), sie kann aber nicht zur Scheidung des Mangans von Kobalt oder Nickel dienen, da diese letzteren Metalle ebenfalls höher oxydirt werden. Bei der Trennung des Mangans vom Zink auf diesem Wege ist eine zweite Behandlung mit Chlor in der schwach mit Essigsäure angesäuerten Lösung erforderlich. Am einfachsten und genauesten gelingt die Trennung des Mangans von Kobalt, Nickel und Zink, wenn man die mit überschüssigem essigs. Natron vermischte Lösung der Chloride in der Siedehitze durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt, wo nur das Mangan gelöst bleibt. Der mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser kalt ausgewaschene Niederschlag wird in Salpetersalzsäure gelöst

(1) Jahresber. f. 1858, 678. — (2) In der S. 710 angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1852, 728. — Der in einer Lösung von Manganchlorür oder salpeters. Manganoxydul durch Digeriren oder Kochen mit Bleisuperoxyd entstehende schwarze Niederschlag hat nach Th. Parkmann's von Gibbs mitgetheilter Analyse (abgesehen von einem 7,5 pC. betragenden Wassergehalt) eine der Formel $MnO_2 + 4 PbO_2$ entsprechende Zusammensetzung.

und nach dem Zusatz von Cyankalium das Zink nach Wöhler's Vorschlag durch Schwefelnatrium gefällt. Auch das Mangan kann in dieser Weise von Kobalt und Nickel getrennt werden, sofern in der mit Cyankalium versetzten Lösung Schwefelnatrium einen rein fleischfarbenen Niederschlag erzeugt. Eine für qualitative Zwecke genügende Trennung des Mangans und Zinks von Nickel und Kobalt erreicht man auch dadurch, daſs man die Metalle in der Siedehitze mit Schwefelnatrium fällt und den Niederschlag mit starker Salzsäure behandelt, wo nur Mangan und Zink in Lösung gehen. Mangan.

R. Habich (1) fand bei einer Prüfung der von Guyard (2) angegebenen volumetrischen Bestimmungsmethode des Mangans mittelst übermangans. Kali, daſs dieselbe in neutralen Lösungen genaue Resultate giebt, daſs aber freie Schwefelsäure und noch mehr Salzsäure die Genauigkeit bis zur Unbrauchbarkeit beeinträchtigen. Bei Anwesenheit von Eisen- und Chromoxyd (nicht aber von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Thonerde und Kali) ist das Verfahren nicht anwendbar.

Zur Nachweisung eines Arsenikgehaltes im basisch-salpeters. Wismuthoxyd erhitzt Glénard (3) das geglühte Präparat mit etwas essigs. Natron, zur Entwickelung des Geruchs nach Kakodyloxyd. Um den Arsengehalt zu bestimmen, destillirt Er etwa 5 Grm. des geglühten Pulvers mit Kochsalz und Schwefelsäure und fällt aus dem in Wasser aufgefangenen Destillat die arsenige Säure mittelst Schwefelwasserstoff. Arsen.

J. C. Lehmann (4) kommt durch einige Versuche über die qualitative Trennung von Arsensäure und arse-

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 474; Zeitschr. Chem. 1865, 473. — (2) Jahresber. f. 1863, 679. — (3) J. pharm. [4] I, 217; Bull. soc. chim. [2] III, 430; Zeitschr. anal. Chem. IV, 257; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 227; Chem. Centr. 1866, 592. — (4) J. pr. Chem. XCVI, 161; Zeitschr. anal. Chem. IV, 442.

Arsen. nige Säure mittelst Schwefelwasserstoff zu dem Resultat, dafs ein in einer sauren Arsenlösung durch Schwefelwasserstoff sogleich oder mindestens nach 2 bis 3 Minuten entstehender dunkelgelber Niederschlag die Anwesenheit der arsenigen Säure anzeigt. Giebt die von diesem Niederschlag abfiltrirte Lösung eine weitere, hellere und feiner vertheilte Fällung, so ist auch Arsensäure vorhanden.

Nach Graeger (1) läfst sich das Schwefelarsen in der Art volumetrisch bestimmen, dafs man dasselbe, nach völliger Entfernung des Schwefelwasserstoffs, in kohlens. Natron löst und die mit etwas Stärkekleister versetzte Flüssigkeit mittelst einer normalen Jodlösung austitrirt. Graeger nimmt an, dafs sich das Schwefelarsen mit dem Jod nach der Gleichung $AsS_3 + 5J + 5HO = AsO_5 + 5HJ + S_3$ umsetze.

Wismuth. Das durch Einwirkung von Chlorammonium auf die (im Jahresber. f. 1864, 252 erwähnte) Verbindung des Thalliumtrichlorids mit Aether entstehende Doppelsalz (Thalliumtrichlorid-Chlorammonium oder chlorthalliums. Ammoniak) läfst sich, nach J. Nicklès (2), als Reagens zur Unterscheidung des Blei's von Wismuth benutzen, sofern die Lösungen des letzteren Metalls davon weifs gefällt werden, während die Bleisalze, mit Ausnahme des Bleiessigs, sich nicht damit trüben. Die entsprechende Bromverbindung verhält sich ebenso.

Zink. Zur sicheren Erkennung kleiner Mengen von Zink löst Ch. L. Bloxam (3) das für Schwefelzink gehaltene Schwefelmetall auf dem Filter in heifser verdünnter Salpetersäure und kocht dann die mit ganz wenig salpeters.

(1) J. pr. Chem. XCVI, 261; Zeitschr. Chem. 1866, 96; Chem. Centr. 1866, 221; Zeitschr. anal. Chem. IV, 438; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 81. — (2) J. pharm. [4] II, 218; Bull. soc. chim. [2] V, 49; Chem. News XII, 100; Zeitschr. Chem. 1865, 733; Zeitschr. anal. Chem. IV, 487. — (3) In der S. 706 angeführten Abhandlung; Chem. Soc. J. [2] III, 97; Zeitschr. anal. Chem. IV, 102; Zeitschr. Chem. 1865, 479.

Kobalt versetzte Lösung mit einem Ueberschufs von kohlens. Natron. Der abfiltrirte und nach dem Auswaschen auf dem Platinblech geglühte Niederschlag zeigt, namentlich nach dem Zerreiben und wenn ein Ueberschufs des Kobalts vermieden wurde, die grüne Farbe sehr deutlich. Eine $^1/_{10000}$ Zink enthaltende ammoniakalische Lösung giebt mit gelbem Schwefelammonium sogleich eine Fällung, während durch Ferrocyankalium der Niederschlag erst bei $^1/_{5000}$ Zink entsteht.

Bloxam (1) beobachtete ferner, dafs bei der Reduction von Zinnoxyd mit käuflichem (schwefels. Kali enthaltendem) Cyankalium ein Theil des Metalls in Zinnsulfür (beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser als schwarzes Pulver sich abscheidend) oder selbst in Zinnsulfid (aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure fällbar) übergehen könne. Reducirt man das Zinnoxyd durch Schmelzen mit Ferrocyankalium, so entsteht eine in Salzsäure lösliche Legirung mit Eisen, in der das Zinn durch Quecksilberchlorid nachweisbar ist. Zinn.

Zur Prüfung des Zinns auf einen Gehalt an Blei behandelt J. Jeannel (2) etwa $^1/_2$ Grm. des Metalls in der Siedehitze mit Salpetersäure, welche mit $^1/_3$ Wasser verdünnt ist. Die abfiltrirte Lösung giebt dann, wenn sie auch nur $^1/_{10000}$ Blei enthält, beim Zufügen von etwas festem Jodkalium einen gelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag.

A. Souchay (3) folgert aus einer Reihe von Versuchen über die Bestimmung des Blei's als Schwefelblei, dafs man brauchbare, um ein Geringes zu niedrige Resultate erhalte, wenn das Schwefelblei im Wasserstoffstrom nur 5 bis 10 Minuten lang zum schwachen Glühen erhitzt Blei.

(1) In der S. 706 angeführten Abhandlung. — (2) Compt. rend. LXI, 479; Bull. soc. chim. [2] V, 275; Zeitschr. anal. Chem. IV, 490. — (3) Ebendaselbst, 63; Zeitschr. Chem. 1865, 689; Chem. Centr. 1866, 47.

Blei. werde. Bei längerem Glühen findet durch Bildung von Halb-Schwefelblei und bei starkem Glühen auch von Metall, eine fortwährende Gewichtsabnahme statt. — Zu einem ähnlichen Ergebnifs ist auch A. Classen (1) gekommen. Derselbe giebt noch an, dafs auch das Schwefelzink, aber nicht das Halb-Schwefelkupfer, bei sehr starkem Glühen im Wasserstoffstrom eine Gewichtsveränderung erfährt.

Graeger (2) überzeugte sich, dafs das Blei (sowie auch das als Chlorid vorhandene Zinn) durch eine normale Lösung von Ferrocyankalium in analoger Weise volumetrisch bestimmt werden könne, wie diefs Galleti (3) für das Zink vorgeschlagen hat.

Eisen. J. Natanson (4) bemerkt bezüglich der im Jahresber. f. 1864, 713 erwähnten Reaction auf Eisenoxydsalze, dafs die Färbung des Aethers nur bei Anwendung einer frisch bereiteten Auflösung von Schwefelcyankalium mit Sicherheit eintrete, und dafs es nicht gelinge, die Reaction umgekehrt zur Entdeckung von Schwefelcyankalium mittelst Eisenchlorid anzuwenden, da in diesem Falle der Aether sich nicht färbe.

R. Warington jun. (5) macht bezüglich des Verhaltens des Ferridcyankaliums zu Eisenoxydsalzen darauf aufmerksam, dafs eine dunkelbraune Färbung nur bei einem Ueberschufs des ersteren entstehe. Vermische man umgekehrt das Eisenoxydsalz tropfenweise mit dem Ferridcyankalium, so färbe sich die Flüssigkeit anfangs smaragdgrün, dann bei weiterem Zusatz saftgrün, olivenbraun und zuletzt dunkelbraun. Bei Anwendung basischer

(1) J. pr. Chem. XCVI, 257; Zeitschr. Chem. 1866, 92; Chem. Centr. 1866, 221; Zeitschr. anal. Chem. IV, 421. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 330; Zeitschr. Chem. 1866, 124; Chem. Centr. 1866, 222; Zeitschr. anal. Chem. IV, 438; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 77. — (3) Jahresber. f. 1864, 710. — (4) Zeitschr. Chem. 1865, 444. — (5) Chem. Soc. J. [2] III, 27; J. pr. Chem. XCIV, 501; Zeitschr. Chem. 1865, 446; Zeitschr. anal. Chem. IV, 107; Chem. Centr. 1865, 386; Bull. soc. chim. [2] VI, 33.

Eisenoxydsalze scheidet sich sogleich ein hellbrauner Niederschlag ab. Eisen.

Ueber die Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von anderen Basen mittelst essigs. Natron in der Siedehitze hat Gibbs (1) Seine Erfahrungen mitgetheilt, welche indessen im Wesentlichen nur Bekanntes enthalten. Er empfiehlt, die Lösung (welche am zweckmäfsigsten nur Chlormetalle enthält) so stark zu verdünnen, dafs sie in 500 CC. nicht mehr als 1 Grm. der Sesquioxyde enthält und so viel essigs. Natron zuzusetzen (bei Anwesenheit von Zink und Nickel auch etwas freie Essigsäure), dafs alle vorhandenen Basen in essigs. Salz übergehen. Der heifs abfiltrirte Niederschlag von basisch-essigs. Eisenoxyd und Thonerde wird bei genaueren Trennungen zum zweiten und dritten mal in Salzsäure gelöst, und mit essigs. Natron in der Siedehitze, dann (zur Entfernung von allem Alkali) mit Ammoniak gefällt. Bei der Trennung des (thonerdefreien) Eisenoxyds von Kalk oder Magnesia ist die zweite Fällung kaum nothwendig.

Cl. Winkler (2) benutzt die der Gleichung $Fe_2Cl_3 + Cu_2Cl = 2 FeCl + 2 CuCl$ entsprechende Reduction des Eisenchlorids durch Kupferchlorür zur volumetrischen Bestimmung des ersteren. Zur Darstellung der erforderlichen Lösung von Kupferchlorür versetzt man eine salpetersäurefreie Auflösung von Kupferchlorid in salzsäurehaltigem Wasser mit einer dem Gewichte des Chlorids etwa gleichen Menge von Kochsalz (um die Ausscheidung von festem Kupferchlorür zu verhindern) und erhitzt dann die Flüssigkeit mit Kupferblech in einem Kolben bis zum Sieden, bis sie nahezu farblos ist. Nach dem Erkalten bei Luftabschlufs wird sie mit salzsäurehaltigem Wasser

(1) In der S. 710 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. XCV, 417; Zeitschr. Chem. 1865, 696; Chem. Centr. 1865, 920; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 126; Zeitschr. anal. Chem. IV, 423; Bull. soc. chim. [2] VI, 83.

Eisen. so weit verdünnt, dafs 1 CC. derselben etwa 0,006 Grm. Eisen entspricht. Verwahrt man diese Lösung in einer gut schliefsenden Flasche, in welcher sich ein vom Boden bis zum Halse reichender Kupferdraht befindet, so ändert sich ihr (zweckmäfsig von Zeit zu Zeit mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Werth zu prüfender) Gehalt nicht merklich und ist dann leicht durch Zusatz von etwas Wasser in der ursprünglichen Stärke wieder herzustellen. Zur Erkennung der beendigten Reduction färbt man die Eisenlösung mit 4 bis 5 Tropfen wässerigen (10 procentigen) Schwefelcyankaliums blutroth. Beim Eintröpfeln des Kupferchlorürs verschwindet die rothe Farbe nach und nach und bei vollendeter Reduction erzeugt der nächste Tropfen Kupferchlorür eine deutliche weifse Trübung von Schwefelcyankupfer. Die zu prüfende Eisenlösung mufs stark angesäuert und so verdünnt sein, dafs sie im Liter höchstens 0,2 bis 0,4 Grm. Eisen enthält. Die Gegenwart von anderen färbenden Metallen oder von Arsensäure ist ohne störenden Einflufs.

C. D. Braun (1) bedient sich zur volumetrischen Bestimmung des Eisens eines Verfahrens, welches nur in der Ausführung von dem von Mohr (2) verschieden ist und das auch im Wesentlichen mit dem von Braun selbst (3) zur Bestimmung der Salpetersäure angegebenen übereinstimmt. 5 Grm. des Eisenerzes werden unter Zusatz von etwas chlors. Kali in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung nach Entfernung des freien Chlors auf 500 CC. verdünnt und je nach dem gröfseren oder geringeren Eisengehalt 10, 20 oder 50 CC. dieser Lösung zuerst mit Natronlauge bis zur beginnenden Fällung, dann mit etwas ($^1/_2$ bis 1 CC.) Salzsäure und zuletzt mit einem Ueberschufs von festem Jodkalium versetzt. Zur vollständigen, der Gleichung $2 Fe_2Cl_3 + 6 KJ = 4 FeJ + 6 KCl +$

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 452; Zeitschr. Chem. 1865, 450. — (2) Jahresber. f. 1859, 686. — (3) Jahresber. f. 1860, 632.

Eisen.

J_2 entsprechenden Abscheidung des Jods erwärmt man die Flüssigkeit in einer Flasche mit dicht schliefsendem Glasstöpfel 15 bis 20 Minuten lang auf 50 bis 60°, und ermittelt dann, nach dem Erkalten, das frei gewordene Jod durch unterschwefligs. Natron unter Zuziehung von Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff. Es ist zweckmäfsig, diese letzteren erst dann zuzusetzen, wenn der gröfsere Theil des Jods schon gebunden ist und die Lösung nur noch weingelb erscheint. Die in gleicher Weise mittelst einer reinen Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt festzustellende Normallösung des unterschwefligs. Natrons erhält man durch Auflösung von 12 Grm. des krystallisirten Salzes in Wasser und Verdünnen auf 1 Liter. — Th. Scheerer (1) überzeugte sich durch eine Reihe von Versuchen mit schwarzem Glimmer aus Brevig, dafs die verschiedenen, zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten vorgeschlagenen Methoden (Aufschliefsen des Minerals durch Salzsäure, durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Zusammenschmelzen mit Borax in einer Kohlensäureatmosphäre und Auflösen der Masse in Salz- oder Schwefelsäure und Titriren der erhaltenen Eisenoxydullösung bei gleicher Verdünnung und Temperatur mit übermangans. Kali) annähernd gleiche Resultate liefern. In dem genannten Glimmer wurden nach diesen Methoden 22,34 bis 22,77 pC. Eisenoxydul gefunden.

G. Lechartier (2) hat Versuche über die Ermittelung der Oxydationsstufe des Eisens in Silicaten angestellt. Einige Silicate, wie Staurotid und Augit, bleiben beim Glühen im Wasserstoffstrom unverändert, bei anderen findet nur theilweise Reduction statt. Erhitzt man aber das Mineral mit einer zur Aufschliefsung hinreichenden

(1) Pogg. Ann. CXXIV, 94; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 190; Chem. Centr. 1865, 291; Zeitschr. anal. Chem. IV, 126. — (2) Aus den Annal. scientif. de l'école normale supérieure I (1864) in Bull. soc. chim. [2] III, 375; Chem. News XII, 159.

Eisen. Menge von kohlens. Kalk im Wasserstoffstrom, so erfolgt die vollständige Reduction des Oxyds. Zur Bestimmung der Oxydationsstufe des Eisens empfiehlt Lechartier demnach, das Silicat zur Entfernung aller flüchtigen Bestandtheile zuerst in einem Strom von reinem und trockenem Stickstoffgas zu glühen und dann dasselbe, innig gemengt mit einem bekannten Gewicht von reinem kohlens. Kalk, in einem Platinschälchen, welches in eine Röhre von Platin eingeschoben wird, über dem Gasgebläse unter gleichzeitigem Darüberleiten eines regelmässigen Stroms von reinem Wasserstoffgas heftig zu glühen, bis das Gewicht des Schälchens constant ist. In einem trockenen Luftstrom oxydirt sich das Eisen sehr rasch wieder. In dem aufgeschlossenen Mineral wird dann das Gewicht des Eisens bestimmt. — H. Laspeyres (1) fand, dafs der (3,057 pC. betragende) Eisenoxydulgehalt des grünen Porphyrs vom Mühlberge bei Schwärtz (Halle) beim Glühen in einem Luftstrom in Eisenoxyd übergeht, welches nicht mehr an Kieselsäure gebunden ist, sofern es im Wasserstoffstrom zu metallischem Eisen reducirt werden kann. Von der, durch die vorstehenden Versuche Lechartier's indessen widerlegten Annahme ausgehend, dafs diefs auch bei eisenreicheren Silicaten der Fall sei, vermuthet Laspeyres, dafs sich in durch Salzsäure nicht aufschliefsbaren Silicaten der Gehalt an Eisenoxydul und -oxyd durch Ermittelung der Gewichtszunahme beim Glühen im Sauerstoffstrom und dann der Menge des im Wasserstoffstrom erzeugten Wassers vielleicht bestimmen lasse.

Roheisen, Stahl. H. Schnitzler (2) überzeugte sich durch eine Reihe von Versuchen, dafs die von Weyl (3) zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen angegebene Methode bei

(1) J. pr. Chem. XCIV, 18; im Ausz. Chem. Centr. 1865, 447 (auch 768); Zeitschr. anal. Chem. IV, 127. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 78; Zeitschr. Chem. 1865, 687; Chem. Centr. 1865, 1117. — (3) Jahresber. f. 1861, 818.

Stahl zu niedrige Resultate giebt, wie diefs schon Rinmann (1) gefunden hatte. Bei der Auflösung des Stahls auf galvanischem Wege bildet sich weder Eisenchlorid, noch setzt sich an dem als negativer Pol dienenden Platinblech Kohle ab; der Verlust an Kohlenstoff ist demnach wahrscheinlich durch Bildung einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffen veranlafst. — W. Weyl (2) glaubt, dafs der Grund, warum Rinmann bei der Auflösung von Stahl auf electrolytischem Wege den Kohlenstoffgehalt zu niedrig fand, darin liege, dafs der in diesem Fall sehr fein zertheilt sich abscheidende Kohlenstoff der mechanisch schiebenden Wirkung des Stroms nach dem negativen Pole folge und hier theilweise sich absetze, theils mit dem Wasserstoff verbinde. Es läfst sich diefs vermeiden, wenn man bei dem Weyl'schen Verfahren in ein zur Hälfte mit verdünnter Salzsäure gefülltes Becherglas einen Glascylinder einsenkt, der unten durch Blase geschlossen und in gleicher Höhe ebenfalls mit verdünnter Säure gefüllt ist. Der Cylinder enthält die positive Electrode, der Raum zwischen ihm und dem Becherglas das als negative Electrode dienende Platinblech. — Eine kalt gesättigte Lösung von zweifach-chroms. Kali, mit dem gleichen Vol. Wasser und so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Kali's und des entstehenden Chrom- und Eisenoxyds erforderlich ist, löst Stahl und weifses Eisen leicht und ohne Gasentwickelung auf. Befindet sich das Eisen, wie bei der Electrolyse, dicht unter der Oberfläche, so bleibt eine sehr eisenreiche, gepulvertem Graphit ähnliche Kohle, die sich, wenn Stahl angewendet wurde, in Salzsäure unter lebhafter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff klar auflöst. Roheisen, Stahl.

(1) Jahresber. f. 1864, 715. — (2) Pogg. Ann. CXXVI, 617; Zeitschr. anal. Chem. IV, 157; Zeitschr. Chem. 1866, 68; Chem. Centr. 1866, 271; Dingl. pol. J. CLXXIX, 297.

Roheisen, Stahl.

Ungehärteter Stahl hinterläfst, nach L. Rinmann (1), nur dann ungelöste Kohle, wenn die Auflösung in Salzsäure von 1,12 sp. G. ohne Erwärmung stattfindet; erhitzt man dabei und läfst man die Flüssigkeit nach vollendeter Auflösung noch eine halbe Stunde lang sieden, so bleibt, wie diefs Caron (2) auch für den gehärteten Stahl gefunden hat, kein kohliger Rückstand. Bei stärkerem Erhitzen verhält sich verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) gegen den Stahl ähnlich wie Salzsäure.

R. Fresenius (3) überzeugte sich in nachstehender Weise, dafs das Roheisen nicht nur Aluminium, sondern auch Calcium und Magnesium in nicht oxydirtem Zustande enthält. Beim Glühen des in einem Porcellanschiffchen befindlichen Roheisens in einem Strom von trockenem, luft- und salzsäurefreiem Chlorgas verflüchtigt sich mit dem Eisen auch alles damit verbundene Silicium, während neben Graphit, Manganchlorür, Chlorcalcium, Chlormagnesium sowie die der beigemengten Schlacke angehörende Kieselsäure zurückbleibt. Der Calcium- und Magnesium-Gehalt dieses Rückstands kann zum Theil von dem Roheisen selbst, theils von der diesem anhängenden Schlacke abstammen, sofern ein directer Versuch zeigte, dafs diese letztere nach dem Glühen im Chlorstrom ebenfalls in Wasser lösliche Chlormetalle enthält. Ermittelt man aber die Zusammensetzung der Schlacke selbst für sich, so läfst sich aus ihrem Kieselsäuregehalt die Menge des Kalks und der Magnesia berechnen, welche der im Rückstand von der Behandlung mit Chlor gefundenen Kieselsäure entspricht. Aus der Differenz der berechneten Menge dieser Basen und der in demselben Rückstand bestimmten ergiebt sich dann der Calcium- und Magnesiumgehalt des Eisens. — Die Bestimmung des

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 159; Zeitschr. Chem. 1866, 64; Chem. Centr. 1866, 303. — (2) Jahresber. f. 1863, 262. — (3) Zeitschr. anal. Chem. IV, 69; Zeitschr. Chem. 1865, 687; Chem. Centr. 1865, 1114.

chemisch gebundenen Kohlenstoffs läfst sich, namentlich wenn die Menge desselben im Verhältnifs zum Graphit nur gering ist, mit Vortheil auch in der Art vornehmen, dafs man das beim Auflösen des Roheisens in verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Gas über glühendes Kupferoxyd leitet und die gebildete Kohlensäure wiegt. Siliciumwasserstoff wird beim Auflösen von schwarzem siliciumreichem Roheisen in Salzsäure nicht gebildet; der dabei bleibende unlösliche, mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand entwickelt aber, in Folge eines Gehalts an Siliciumoxyd, mit wässerigem Ammoniak viel Stickgas.

Eine alkalische Lösung von Cyankobalt-Cyankalium färbt sich, nach C. D. Braun (1), beim Schütteln mit Luft (wahrscheinlich unter Bildung von Kobaltsesquicyanid) tief braunroth und scheidet dann (jedoch nicht in sehr verdünnten Lösungen) nach längerem Stehen einen Theil des Kobalts als Kobaltoxydhydrat ab, während Kobaltidcyankalium gelöst bleibt. In einer Nickellösung bildet sich unter denselben Umständen weder ein Niederschlag, noch ändert sich deren Farbe, was zur Erkennung des Kobalts neben Nickel dienen kann. Kobalt.

Cl. Winkler (2) hat zu der von Ihm beschriebenen, im Jahresber. f. 1864, 716 erwähnten volumetrischen Bestimmungsmethode des Kobalts einen ergänzenden Nachtrag geliefert. Die Einwirkung von Quecksilberoxyd und übermangans. Kali auf Kobaltchlorür erfolgt nach der Gleichung:



$$6\,CoCl + 5\,HgO + 5\,HO + KO, Mn_2O_7 = 3\,(Co_2O_3, 3\,HO) + 2\,(MnO_2, HO) + 5\,HgCl + KCl.$$

Das Quecksilberoxyd bewirkt hier in ähnlicher Weise, nur rascher, die Fällung des entstehenden Kobaltoxyds, wie der kohlens. Baryt bei dem Verfahren von H. Rose.

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 465; Zeitschr. Chem. 1865, 451. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 420; Zeitschr. Chem. 1865, 468.

Kobalt. Ein kleiner Theil des Kobalts entgeht jedoch der Oxydation und wird als Oxydul mit niedergerissen. Der hierdurch bedingte Fehler ist indessen ohne Einfluſs, wenn man den Werth der Chamäleonlösung (statt mit Oxalsäure z. B.) mit reinem Kobalt ermittelt, wie man es durch Reduction von (nickelfreiem) Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom erhält. Eine im Liter 5 bis 6 Grm. übermangans. Kali enthaltende Lösung bewirkt für je 1 CC. die Ausfällung von 0,006 bis 0,007 Grm. Kobalt. Das übermangans. Kali muſs rein und namentlich frei von kohlens. Alkali sein; die Lösung wird unter Umrühren tropfenweise zugefügt, bis bleibende Röthung eingetreten ist. Die Anwesenheit von Eisenoxyd ist ohne Einfluſs; Schwefelsäure verlangsamt, Phosphorsäure, Arsensäure, Salpetersäure und organische Säuren verhindern den Eintritt der Endreaction. — In ganz analoger Weise wie das Kobalt läſst sich auch das als Chlorür vorhandene Mangan neben Eisen, Nickel oder Zink bestimmen. Kobalt und Mangan schlieſsen sich demnach gegenseitig aus. — Ceroxydul wird bei Gegenwart von Quecksilberoxyd durch übermangans. Kali ebenfalls in Oxyd übergeführt, während Lanthan und Didym unverändert bleiben.

Fr. Gauhe (1) hat die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Kobalts bezüglich ihrer Genauigkeit geprüft. Gute Resultate liefert die heiſse Fällung mit Kali und Wägung des im Wasserstoffstrom reducirten, mit Wasser ausgewaschenen und nochmals im Wasserstoff erhitzten Metalls. Bei vorsichtigem, nicht bis zum Rothglühen gesteigerten Erhitzen läſst sich auch das schwefels. Kobaltoxydul als Wägungsform benutzen. Die Trennung des Kobalts vom Nickel bei Abwesenheit von alkalischen Erden (2) geschieht am zweckmäſsigsten mit salpetrigs.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 53; Zeitschr. Chem. 1866, 71; Chem. Centr. 1865, 1086. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 717.

Kali, und auch die vorstehende, von Winkler angegebene volumetrische Bestimmungsmethode giebt für technische Zwecke genügende Resultate. Wie schon H. Rose fand, läfst sich dagegen das Kobalt nicht als Schwefelkobalt bestimmen. Kobalt.

Zur Trennung des Kobalts vom Nickel nach Liebig's Verfahren benutzt W. Gibbs (1) zur Ausfällung des Nickels aus der Kobaltidcyankalium und Cyannickelkalium enthaltenden Flüssigkeit statt des Quecksilberoxyds eine Lösung von Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber, durch welche in der Wärme alles Nickel als Oxydulhydrat gefällt wird.

Die Bestimmung des Nickels als durch Kali gefälltes und mit heifsem Wasser gewaschenes Oxydul oder als durch Wasserstoff reducirtes Metall giebt, nach Fr. Gauhe (2), ganz genaue Resultate und für technische Zwecke läfst sich auch das in der Glühhitze etwas weniger leicht, als das entsprechende Kobaltsalz, zersetzbare schwefels. Nickeloxydul zur Gewichtsbestimmung benutzen; dagegen zeigt das Schwefelnickel bei wiederholtem Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom kein constantes Gewicht. Nickel.

C. Wicke (3) gründet auf die der Gleichung: $2 Ni_2O_3 + AsO_3 = AsO_5 + 4 NiO$ entsprechende Reduction des Nickelsuperoxyds durch arsenige Säure nachstehende volumetrische Bestimmung des Nickels. Man fällt das Nickeloxydulsalz mit Aetzkali, fügt zur Ueberführung des Nickeloxyduls in Superoxyd einen Ueberschufs von unterchlorigs. Natron zu und kocht die alkalisch reagirende Flüssigkeit bis zur Beendigung der Gasentwickelung und bis sich kein freies Chlor mehr nachweisen läfst. Aus einer Bürette fügt man nun einen Ueberschufs einer Lösung von arsenigs. Natron von be-

(1) In der S. 710 angeführten Abhandlung. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 188; Zeitschr. Chem. 1866, 72; Chem. Centr. 1866, 303. — (3) Zeitschr. Chem. 1865, 86; Chem. Centr. 1865, 493; Zeitschr. anal. Chem. IV, 424.

Nickel. kanntem Gehalt zu, erwärmt bis zur Verwandlung des Superoxyds in grünes Nickeloxydul und ermittelt dann den Ueberschufs der arsenigen Säure volumetrisch mit Jodlösung und Stärkekleister in schwach alkalischer Flüssigkeit, nachdem man das arsenigs. Nickeloxydul durch Digestion mit Weinsäure in Lösung gebracht hat. Als Wicke die mit unterchlorigs. Natron versetzte Flüssigkeit nicht erwärmte, sondern nur so lange sich selbst überliefs, bis eine Probe mit Jodkaliumkleister keine Bläuung mehr hervorrief, war eine Menge von Arsenlösung erforderlich, welche auf die Bildung eines der Formel Ni_4O_7 entsprechenden Oxyds des Nickels deutet. — Frisch gefälltes, von dem Fällungsmittel noch alkalisch reagirendes Nickeloxydul wird in einer Atmosphäre von schwefliger Säure anfangs braun, dann schwarz, indem Nickelsuperoxyd entsteht, welches durch einen Ueberschufs der schwefligen Säure wieder zu Oxydul reducirt wird.

Uran. A. Remelé (1) bespricht in einer längeren Abhandlung die bei der Bestimmung und Trennung des Uranoxyds mittelst Schwefelammonium anzuwendenden Vorsichtsmafsregeln, welche im Wesentlichen darin bestehen, dafs das ausgeschiedene braune Uranoxysulfuret (2) mit einem Ueberschufs des Fällungsmittels so lange zu erhitzen ist, bis die überstehende Flüssigkeit gelb und durchsichtig erscheint. Der aus Uranoxydul und Schwefel bestehende Niederschlag wird (zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Schwefelammonium oder Salmiak) mit Wasser ausgewaschen und nach dem Rösten als Oxydoxydul gewogen. Vom Baryt trennt man das Uranoxyd am zweckmäfsigsten mittelst Schwefelsäure, von Eisen, Mangan, Kobalt, Kupfer, Blei, Zink u. s. w. durch nicht zu lange andauernde Behandlung mit einer Mischung von kohlens. Ammoniak und Schwefelammonium, wie diefs H. Rose angiebt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 371; J. pr. Chem. XCVII, 210; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 471; Chem. Centr. 1866, 628. — (2) Jahresber. f. 1864, 234.

Zur Trennung des Urans von Zink, Kobalt und Nickel eignet sich, nach Gibbs (1), das (S. 712 angegebene) Verfahren zur Scheidung des Mangans von den genannten Metallen, sofern aus der siedenden Lösung der essigs. Salze nur Zink, Kobalt und Nickel, aber nicht das Uran durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Uran.

A. Classen (2) überzeugte sich, dafs das Kupfer, zum Zweck seiner quantitativen Bestimmung, statt durch Zink auch durch Cadmium ausgefällt werden kann. Kupfer.

Zur quantitativen Bestimmung von Kupfer empfiehlt W. Gibbs (3) die electrolytische Ausscheidung des Metalls. Man bringt die Lösung des schwefels. Salzes in eine kleine, zugleich als negativer Pol dienende Platinschale und schliefst den durch ein oder zwei Elemente erzeugten Strom durch einen in die Lösung eingetauchten, den positiven Pol bildenden starken Platindraht. Das nach einigen Stunden als glänzender Ueberzug abgeschiedene Kupfer wird mit destillirtem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen (über Schwefelsäure im leeren Raum) mit der Platinschale gewogen. Versuche mit reinem Kupfervitriol und mit einer Kupfernickellegirung gaben befriedigende Resultate. — Sofern aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung von schwefels. Nickel das Metall als zusammenhängender Ueberzug durch den electrischen Strom auf das Platin niedergeschlagen wird, läfst sich dieses Verfahren vielleicht auch zur Nickelbestimmung anwenden.

J. Wagmeister (4) hat seine Beobachtungen bezüglich der Anwendbarkeit und Genauigkeit der von Jacquelain und Hubert (5) angegebenen colorimetrischen Kupferprobe mitgetheilt.

(1) In der S. 710 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 259; Chem. Centr. 1866, 272; Zeitschr. anal. Chem. IV, 437. — (3) In der S. 710 angeführten Abhandlung. — (4) Aus der österreich. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1865, Nr. 34 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 216. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 975; f. 1851, 636.

Quecksilber. Nach H. Bonnewyn (1) verändert sich eine blanke eiserne Messerklinge in Berührung mit reinem, mit Alkohol oder Aether benetztem Calomel nicht im Geringsten. Ist dem Calomel aber nur $^1/_{50000}$ Sublimat beigemischt, so bildet sich auf der Klinge ein tief schwarzer, erst nach längerem Reiben verschwindender Fleck.

Silber. H. Vogel (2) empfiehlt, insbesondere für Photographen, eine volumetrische Bestimmungsmethode des Silbers, bei welcher die Ausfällung durch Jodkalium, statt durch Chlornatrium, bei Gegenwart von Stärkelösung und salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure geschieht. Versetzt man die zu prüfende (etwas Stärkelösung und salpetrige Salpetersäure enthaltende) Silberlösung mit Jodkalium, so bildet sich neben dem gelben Niederschlag von Jodsilber, je nach dem Silbergehalt etwas früher oder später, auch blaue Jodstärke, die aber, so lange noch eine Spur Silber in Lösung ist, beim Umschütteln wieder entfärbt wird (3). Ist das Silber vollständig ausgefällt, so bewirkt ein weiterer Zusatz von einem Tropfen der Jodkaliumlösung eine dauernde blaue oder blaugrüne Färbung. Die normale (in 1 CC. 0,01 Grm. Silber entsprechende) Jodkaliumlösung erhält man durch Auflösen von 10 Grm. Jodkalium zum Gesammtvolum von 1023,4 CC.; die erforderliche Salpetersäure durch Vermischen der reinen Säure von dem spec. Gew. 1,2 mit $^1/_{1000}$ Eisenvitriol; die Stärkelösung durch Erhitzen von 1 Th. Stärkmehl mit 100 Th. Wasser und Zusatz von 20 Th. reinem Salpeter zu 100 CC. der klaren Lösung. — Es ist selbstverständlich, dafs die

(1) Aus dem Journ. de la société des sciences médic. et nat. de Bruxelles in Arch. Pharm. [2] CXXI, 52; Zeitschr. Chem. 1865, 352; Chem. Centr. 1865, 748; Zeitschr. anal. Chem. IV, 257; Bull. soc. chim. [2] IV, 201; J. pharm. [4] II, 79. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 347; J. pr. Chem. XCV, 315; Zeitschr. Chem. 1865, 288; Chem. Centr. 1865, 301; Dingl. pol. J. CLXXVI, 31; Bull. soc. chim. [2] III, 428. — (3) Pisani (Jahresber. f. 1856, 669, 749) benutzte dieses Verhalten zu einer volumetrischen Bestimmung des Silbers.

Methode bei Gegenwart von allen Salzen, welche Jodstärke entfärben, oder welche, wie Kupfer, der Flüssigkeit selbst eine Farbe ertheilen, nicht anwendbar ist. Organische Substanzen oder freie Säuren beeinträchtigen dagegen die Genauigkeit nicht.

Elementar-Analyse. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

A. Ladenburg (1) hat ein Verfahren zur Elementaranalyse organischer Körper beschrieben, durch welches, wie bei den ursprünglichen Methoden von Lavoisier, Gay-Lussac und Thénard, neben der gebildeten Kohlensäure auch der zur Oxydation verbrauchte Sauerstoff, der Wasserstoff dagegen aus der Differenz gefunden wird. Als Oxydationsmittel dient ein Gemisch von reinem jods. Silberoxyd mit concentrirter Schwefelsäure, welches beim Erhitzen für sich, selbst bei 300°, weder Jod abscheidet, noch Sauerstoff entwickelt. Bei Anwesenheit einer organischen Substanz bildet sich durch Reduction der Jodsäure Kohlensäure und Wasser, während die gleichzeitig neben freiem Jod entstandene Jodwasserstoffsäure mit der als Silbersalz nothwendig in grofsem Ueberschufs vorhandenen Jodsäure nach der Gleichung: $JH\Theta_3 + 5HJ = 6J + 3H_2\Theta$ (und ohne Bildung von schwefliger Säure) in Jod und Wasser sich umsetzt. Das Verfahren selbst, bezüglich dessen Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, ist kurz folgendes. Die in einem Glaskügelchen abgewogene zu analysirende Substanz wird nebst reinem Schwefelsäurehydrat und einer bekannten (überschüssigen) Menge von jods. Silber in ein starkes

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 1; Zeitschr. Chem. 1865, 497; Zeitschr. anal. Chem. IV, 192; J. pr. Chem. XCVI, 346; Chem. Centr. 1865, 911; Ann. ch. phys. [4] V, 485; Bull. soc. chim. [2] IV, 261.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Glasrohr gebracht, dieses ausgezogen und nach dem Erkalten zugeschmolzen. Nach der Zertrümmerung des Kügelchens durch einen leichten Stofs wird das Rohr im Luftbade während 1 bis 2 Stunden auf 170 bis 200° erhitzt und dann nach dem Erkalten gewogen. Dasselbe wird nun durch Erhitzen der Spitze bis zum Glühen geöffnet und die gebildete Kohlensäure (durch Erwärmen auf höchstens 60°, Auspumpen und Eintretenlassen von trockener Luft) völlig entfernt. Beim nochmaligen Wiegen ergiebt sich aus dem Gewichtsverlust die Menge der Kohlensäure. Das Rohr wird dann aufgeschnitten, der Inhalt sorgfältig herausgespült und in einem verschlossenen Kolben mit Wasser digerirt, bis die (von etwas freiem Jod herrührende) schwärzliche Farbe des Niederschlags in eine gelblichweifse übergegangen ist. Das durch mehrmaliges Decantiren mit Wasser ausgewaschene Gemenge von Jodsilber und jods. Silber wird nun in überschüssigem Jodkalium gelöst und das freigewordene Jod in der verdünnten Flüssigkeit mittelst schwefliger Säure, Stärke und normaler Jodlösung volumetrisch ermittelt, nachdem man vorher das mit schwefliger Säure verdünnte (etwas Jodsäure enthaltende) Waschwasser des Silbersalzes beigemischt hat. Aus der so bestimmten Menge des Jods ergiebt sich das noch vorhanden gewesene Gewicht des jods. Silbers, mithin auch das des reducirten, woraus man schliefslich die zur Oxydation der Substanz verbrauchte Menge des Sauerstoffs erfährt. Mittelst der Gleichung $9h = s + D - A$ (in welcher s die angewendete Menge der Substanz, D den gefundenen Sauerstoff, A die gefundene Kohlensäure bezeichnet) findet sich der Wasserstoffgehalt h.

Stickstoff.

C. G. Wheeler (1) hat ein Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs, Kohlenstoffs und

(1) J. pr. Chem. XCVI, 239; Sill. Am. J. [2] XLI, 33 (mit Zeichnung des Apparats); Zeitschr. Chem. 1866, 77; Chem. Centr. 1866, 186.

Wasserstoffs beschrieben. Es besteht im Wesentlichen aus einer Combination der mit Sauerstoff ausgeführten Elementaranalyse mit der von Simpson (1) angegebenen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs. Das 2 bis $2^1/_2$ Fufs lange Verbrennungsrohr wird in folgender Weise beschickt: 1) eine Mischung von chlors. Kali und Kupferoxyd; 2) eine Lage reines Kupferoxyd; 3) eine Mischung von Kupferoxyd mit einer genau gewogenen Menge (etwa 0,5 Grm.) von ganz reinem oxals. Bleioxyd; 4) reines Kupferoxyd; 5) die Mischung der organischen Substanz mit Kupferoxyd; 6) reines Kupferoxyd und 7) metallisches Kupfer. Das Verbrennungsrohr steht wie gewöhnlich mit einer Chlorcalciumröhre und einem (in eine Röhre mit festem Kalihydrat endigenden) Kaliapparat und letzterer mit einem Bunsen'schen Quecksilbergasometer in Verbindung. Bei der Ausführung einer Analyse wird zuerst durch Erhitzen des chlors. Kali's die Luft des noch nicht mit dem Gasometer verbundenen Apparats durch Sauerstoff verdrängt; man erhitzt nun zur Entfernung dieses Sauerstoffs das oxals. Bleioxyd und dann das metallische Kupfer, indem gleichzeitig das Gasleitungsrohr mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt wird. Nach vollendeter Verbrennung wird aus dem Rest des chlors. Kali's nochmals Sauerstoff entwickelt und der Stickstoffgehalt des erhaltenen Gasvolums auf eudiometrischem Wege ermittelt. Von dem Gewicht des Kaliapparates wird die aus dem oxals. Bleioxyd berechnete Kohlensäuremenge abgezogen. Eine Reihe zur Prüfung dieses Verfahrens angestellter Analysen ergab bei den verschiedensten stickstoffhaltigen Körpern recht genaue Resultate.

Stickstoff.

E. A. van der Burg (2) fand bei einer Reihe von Versuchen die Will-Varrentrapp'sche Methode der

(1) Jahresber. f. 1858, 650. — (2) In der S. 438 angeführten Abhandlung.

Stickstoff. Stickstoffbestimmung auf die Chinabasen nicht anwendbar, da bei der gewöhnlichen Verbrennungsweise höchstens die Hälfte des Stickstoffgehaltes in der Form von Ammoniak oder analogen Basen entwickelt wurde, bei Anwendung eines gröfseren Verbrennungsofens und höherer Temperatur eine gröfsere, der berechneten aber immerhin nicht entsprechende Menge, welche sich bei sehr starkem Glühen wieder verringerte. Andere organische Basen, auch Cyankalium und Salmiak, gaben van der Burg richtige Resultate, entwässertes Ferrocyankalium dagegen ebenfalls einen beträchtlichen Verlust. Derselbe schliefst daher, dafs bei der Analyse organischer Substanzen die Messung des Stickstoffs vorzuziehen ist. — Die schon 1848 bei der Analyse des Cyananilins von A. W. Hofmann (1) gemachten Beobachtungen scheint Burg nicht zu kennen.

J. T. Brown (2) hat eine Tabelle zur raschen Berechnung des Stickstoffgehaltes bei directen Bestimmungen mitgetheilt.

Schwefel. L. Carius (3) hat das früher (4) beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen in der Art modificirt, dafs Er statt der reinen Salpetersäure (die in manchen Fällen ein Abdampfen und Schmelzen des mit kohlens. Natron neutralisirten Products erforderlich macht) ein Gemenge von Salpetersäure und zweifach-chroms. Kali in dem Verhältnifs anwendet, dafs das chroms. Salz bei der Oxydation der organischen Substanz, indem es salpeters. Kali und salpeters. Chromoxyd bildet, nur in kleinem Ueberschufs vorhanden ist. Auf

(1) Ann. Ch. Pharm. LXVI, 139. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 210; Zeitschr. Chem. 1865, 690; Chem. Centr. 1865, 1040; Zeitschr. anal. Chem. IV, 450. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 717; J. pr. Chem. XCVIII, 89; Chem. Centr. 1865, 1108; Zeitschr. anal. Chem. IV, 451; Bull. soc. chim. [2] V, 443. — (4) Jahresber. f. 1860, 668. — Vgl. auch die Bemerkungen von Heintz (Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 225; Zeitschr. anal. Chem. IV, 456).

1 Th. des erforderlichen chroms. Kali's genügen 3 bis 4 Th. Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4. Die Herrichtung und das Erhitzen der zugeschmolzenen Röhren auf 200° geschieht genau wie früher angegeben. Die resultirende braungrüne Flüssigkeit wird, nach der Verdünnung mit 8 bis 10 Vol. Wasser, zur Reduction von aller Chromsäure mit 5 bis 10 CC. Alkohol eine Stunde lang erwärmt und dann die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. — Zur Bestimmung des Phosphors in solchen Verbindungen, welche, wie z. B. Triäthylphosphinoxyd, durch Salpetersäure allein nicht völlig oxydirt werden, empfiehlt Carius, die zu analysirende Substanz mit einem kleinen Ueberschufs (etwa $^1/_5$ mehr als zur Oxydation erforderlich ist) an jods. Silber und reinem Schwefelsäurehydrat (auf 1 Vol. jods. Silber etwa 2 Vol.) auf 180° zu erhitzen. Der Röhreninhalt wird dann in kaltem Wasser vertheilt, das Filtrat mit etwas schwefliger Säure erhitzt, und in der nochmals filtrirten und verdampften Flüssigkeit die Phosphorsäure wie gewöhnlich als phosphors. Ammoniakmagnesia bestimmt. — In wasserstoffreicheren Verbindungen läfst sich der Chlor-, Brom- oder Jodgehalt durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpeters. Silber sehr genau ermitteln; die Chlorverbindungen der aromatischen Körper, wie z. B. Chlorbenzol, werden jedoch unter diesen Umständen nur schwierig und unvollständig zersetzt. Erhitzt man dieselben aber mit zweifach-chroms. Kali, salpeters. Silber und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf etwa 200°, so wird die Chlorbestimmung stets genau. Das dem Chlorsilber meist beigemengte chroms. Silber entfernt man zweckmäfsig, wie oben angegeben, durch Digestion des stark verdünnten Röhreninhalts mit Alkohol. Bei Jodverbindungen ist die auftretende Jodsäure durch schweflige Säure zu reduciren.

Schwefel.

A. Geuther (1) bringt zur Bestimmung des Schwe-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Medic. u. Naturw. II, 127; Zeitschr. Chem. 1865, 347.

Schwefel. fels in organischen Verbindungen in ein etwa 2 Fuſs langes, an beiden Enden offenes und etwas verengtes Verbrennungsrohr zuerst eine 8 Zoll lange und durch zwei Asbestpfropfen festgehaltene Schichte eines Gemenges von 10 Th. trockener Soda und 1 Th. Salpeter, sodann in einem Zwischenraum von etwa 5 Zoll die in einem Schiffchen befindliche Substanz, und zuletzt eine abermalige, etwa 3 Zoll lange und ebenfalls durch Asbestpfropfen getrennte Lage des Verbrennungsgemisches. Man erhitzt zuerst die beiden Lagen des oxydirenden Gemisches zum schwachen Glühen und verbrennt dann die Substanz, anfänglich im Luftstrom, später im Sauerstoff, indem man schlieſslich die leere, zwischen der Substanz und dem 8 Zoll langen Gemisch befindliche Stelle stärker erhitzt.

Chlor. F. Sestini (1) glüht zur Bereitung von reinem, bei der Analyse von chlorhaltigen organischen Substanzen verwendbarem Kalk, gepulverten Marmor mit Zucker bis zum Aetzendwerden, entfernt dann das durch Reduction von etwas Gyps gebildete Schwefelcalcium durch sorgfältiges Waschen, löst nun in Salpetersäure und verwandelt den durch kohlens. Ammoniak gefällten kohlens. Kalk durch Glühen nochmals in Aetzkalk.

Blausäure. C. D. Braun (2) benutzt das S. 723 erwähnte Verhalten einer alkalischen Cyankaliumkobaltlösung beim Schütteln mit Luft auch als Reaction auf Blausäure. Bei Anwesenheit von viel Cyankalium färbt sich die Lösung tief dunkelbraunroth; mit sehr verdünnter Cyankaliumlösung entsteht auf Zusatz einiger Tropfen einer Mischung von Chlorkobalt, Weinsäure und Natronlauge eine gelbe oder braungelbe Färbung. — Auch die blutrothe, auf der

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 51; Zeitschr. Chem. 1865, 785; Chem. Centr. 1865, 1086. — (2) Zeitschr. anal. Chem. III, 468; Zeitschr. Chem. 1865, 451; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 92; Bull. soc. chim. [2] IV, 351.

Bildung von Pikrocyaminsäure (1) beruhende Färbung einer mit Cyankalium heifs vermischten Lösung von Pikrinsäure läfst sich als sehr empfindliche Reaction auf Blausäure anwenden. Dieselbe tritt erst nach einiger Zeit, besonders beim Stehen an der Luft ein, wenn man eine verdünnte Lösung von Cyankalium mit so viel Pikrinsäure versetzt, dafs die Flüssigkeit citrongelb erscheint, und dann zum Sieden erhitzt. — A. Vogel (2) ermittelte, dafs die Reaction der Pikrinsäure auf Blausäure noch bei 30000facher Verdünnung der letzteren eintritt, während die durch Bildung von Berlinerblau bei mehr als 20000facher Verdünnung sich nur als hellgrüne Färbung kundgiebt. Bezüglich des ebenfalls zur Erkennung der Blausäure anwendbaren Verhaltens einer Lösung von Cyankobalt-Cyankalium gegen salpetrige Säure vgl. Jahresber. f. 1864, 266. Blausäure.

Schlienkamp (3) hat in tabellarischer Form das von ihm beobachtete Verhalten mehrerer organischer Basen (Aconitin, Atropin, Brucin, Strychnin, Veratrin, Colchicin, Digitalin, Morphin), so wie des Salicins und Santonins gegen Schwefelsäure, Salpetersäure, Jodtinctur, Gerbsäure, Platin- und Goldchlorid und Chlorgas angegeben. Org. Basen.

Die Abscheidung organischer Basen aus sauren Lösungen läfst sich, nach F. J. Mayer (4), in vielen Fällen durch Jodquecksilberkalium (unter Umständen auch durch Brom- oder Cyanquecksilber) eben so scharf bewirken, als durch Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure. Am zweckmäfsigsten verwendet man dazu den mittelst angesäuertem Alkohol entweder direct aus der Pflanzensubstanz oder aus dem wässerigen Extract erhaltenen Auszug. Zur Isolirung der Basen ist die Anwendung einer alkalischen

(1) Jahresber. f. 1859, 458. — (2) Aus N. Rep. f. Pharm. XIV, 545 in Chem. Centr. 1866, 400. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXIII, 40; Zeitschr. anal. Chem. IV, 488. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 236; Zeitschr. Chem. 1865, 256; Chem. Centr. 1865, 749; Zeitschr. anal. Chem. IV, 446; Bull. soc. chim. [2] IV, 202.

Lösung von Zinnoxydul, wodurch das Quecksilber als Metall abgeschieden wird, der des Schwefelwasserstoffs oder eines Schwefelmetalls vorzuziehen. Die mittelst der Lösung von Jodquecksilberkalium erzeugten Niederschläge wechseln in der Zusammensetzung; sie sind mit wenigen Ausnahmen (wie bei Morphin) in Wasser schwer löslich, pulverig oder (wie die der flüchtigen Basen) harzartig und schleimig. Sie werden mit Zinnchlorür und so viel Kalilauge, dafs die Masse stark alkalisch bleibt, zusammengerieben und dann die Base mit Aether oder Chloroform (wenn sie darin unlöslich ist mit starkem Weingeist, nach Zusatz von gepulvertem kohlens. Natron) ausgezogen.

Chinabasen. V. Schwarzer (1) giebt an, dafs in einer wässerigen Lösung von schwefels. Chinin auf Zusatz von Chlorwasser, Ferridcyankalium und Ammoniak nur eine vorübergehende rothe Färbung entstehe, während in schwefels. Chinidin unter denselben Umständen ein voluminöser bleibender Niederschlag sich bilde.

Van der Burg (2) hat die Methoden zur Bestimmung der Alkaloïde in den Chinarinden einer kritischen Prüfung unterworfen. Er fand bezüglich des von de Vrij (3) beschriebenen Verfahrens, dafs die vollständige Extraction der Basen mittelst Kalk und Alkohol nur durch oft wiederholte Behandlung in der Siedehitze vollständig gelingt, dafs dabei aber eine gewisse Menge von Kalk in Lösung geht, welche das Gesammtgewicht der Alkaloïde vergröfsert und zuletzt als Cinchonin in Rechnung gebracht wird, und ferner, dafs die Scheidung der Alkaloïde durch Aether und Jodkalium keine brauchbaren Resultate liefert. Die Erschöpfung der Rinde durch verdünnte kalte Salzsäure,

(1) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 531; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 320; Zeitschr. Chem. 1865, 478; Zeitschr. anal. Chem. IV, 129; Chem. Centr. 1865, 967; Bull. soc. chim. [2] VI, 35. — (2) In der S. 438 angeführten Abhandlung; ferner im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 435. — (3) Jahresber. f. 1864, 728.

wie sie von Rabourdin (1) angegeben wurde, gelang van der Burg nicht, und Mann's (2) Angaben über die Scheidung von Chinin, Chinidin und Cinchonidin fand Derselbe durchaus irrig. Schwefels. Chinidin wird von einer verdünnten Lösung von weins. Natronkali nicht reichlicher als von Wasser aufgenommen, von concentrirter sogar in noch geringerer Menge; aus der verdünnten Lösung krystallisirt allmälig weins. Chinidin; bei der Behandlung mit der concentrirten bleibt dieses Salz im Rückstand. Schwefels. Cinchonin und Cinchonidin verhalten sich in gleicher Weise, schwefels. Chinin wird nur spurweise gelöst; die wässerige Lösung aller dieser Salze wird durch eine gesättigte Lösung von weins. Natronkali gefällt. Auch in einer Lösung von schwefels. Natron sind die schwefels. Salze der Chinabasen nicht löslicher als in reinem Wasser, das schwefels. Chinin sogar noch weniger. Eine Scheidung der Alkaloïde läfst sich daher nach Mann's Angaben nicht erreichen, und eben so wenig gelingt dieselbe durch das von Delffs (3) vorgeschlagene Kaliumplatincyanür, welches sämmtliche Chinabasen fällt (vgl. S. 439). Van der Burg empfiehlt zur Bestimmung der Gesammtmenge der Basen das folgende Verfahren. Die Rinde wird durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol unter Zusatz von Kalkhydrat erschöpft, der mit Essigsäure übersättigte Auszug verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit Natronlauge gefällt. Aus dem gefärbten Niederschlag wird nach Rabourdin's Methode der Farbstoff durch Lösen in Salzsäure und fractionirte Fällung mit Ammoniak abgeschieden, der reine Niederschlag endlich in Alkohol gelöst, in einem Platinschälchen verdampft, getrocknet und gewogen. Wegen Chinabasen.

(1) Jahresber. f. 1850, 616; f. 1861, 583. — (2) Jahresber. f. 1863, 707. — (3) Jahresber. f. 1863, 702.

der nicht unerheblichen Löslichkeit des Chinins und Chinidins in reinem Wasser ist es zweckmäfsig, nach der Fällung mit Natronlauge und dem Auswaschen des Niederschlags das Waschwasser, sobald dasselbe nicht mehr stark alkalisch reagirt, für sich aufzufangen, mit Aether zu schütteln und den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung mit der Lösung des gefällten Niederschlags zu vereinigen. Ein zur Scheidung der verschiedenen Chinabasen geeignetes Verfahren hat van der Burg nicht angegeben.

Strychnin. Zur Nachweisung oder Abscheidung von organischen Basen, des Strychnins z. B. im Bier, verfährt R. Wagner (1) in folgender Weise. Die mit 2 Vol. Wasser verdünnte Flüssigkeit (1/2 bis 1 Liter) wird mit etwa 5 CC. einer Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) und einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt, der gebildete, von der überstehenden Lösung getrennte Niederschlag in verdünntem unterschwefligs. Natron aufgenommen und aus dem Filtrat von Neuem durch Jodlösung abgeschieden. Löst man denselben nun in wässeriger schwefliger Säure, so bleibt beim Verdunsten das reine schwefels. Salz der Base.

Dragendorff (2) giebt zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in den Krähenaugen und anderen strychninhaltigen Droguen das nachstehende Verfahren an, welches sich auf die Unlöslichkeit des schwefels. Strychnins und -Brucins, so wie auf die Löslichkeit der freien Basen in Benzol gründet. Die zerkleinerten Krähenaugen werden wiederholt mit stark verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) ausgekocht und der mit Magnesia neutralisirte Auszug, nach dem Verdampfen zur Syrupconsistenz, zuerst mit 90proc., dann mit 50proc. Alkohol zum Sieden erhitzt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 387; J. pr. Chem. XCVII, 510; Zeitschr. Chem. 1865, 448; Chem. Centr. 1866, 589. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. IV, 288; Zeitschr. Chem. 1866, 27.

Die auf etwa 1/5 eingeengte alkoholische Flüssigkeit giebt nach dem Neutralisiren mit verdünnter (salpetersäurefreier) Schwefelsäure an Benzol etwas Fett, so wie einen riechenden, in reinem wie in säurehaltigem Wasser löslichen Körper, und dann, nach dem Neutralisiren mit Magnesia, beim nochmaligen Schütteln mit Benzol das Strychnin (und Brucin) ab, welches nach dem Verdunsten des Benzols gewogen wird. Die Krähenaugen liefern so im Mittel 2,3 pC. an brucinhaltigem Strychnin. 100 Th. der nachstehend genannten Flüssigkeiten lösen an krystallisirtem Strychnin (die frisch gefällte Base ist löslicher) : Strychnin.

	Benzol	Amylalkohol	Aether	Alkohol 95 pC.
Strychnin	0,607	0,55	0,08	0,936 Th.

Das in Benzol leichter lösliche Brucin bildet damit leicht übersättigte Lösungen, aus welchen sich die Base amorph und zwar erst dann ausscheidet, wenn fast alles Strychnin herauskrystallisirt ist.

Fr. Janssens (1) modificirt das Stas'sche Verfahren zur Nachweisung des Strychnins in gerichtlichen Fällen dahin, dafs er den unter Zusatz von Weinsäure bereiteten alkoholischen Auszug der zu untersuchenden Massen nach vorsichtigem Eindampfen und Entfernung des Fetts durch Filtriren nochmals mit wasserfreiem Alkohol digerirt und dann den in Wasser gelösten Verdampfungsrückstand dieses Auszugs mit gepulvertem zweifach-kohlens. Natron übersättigt. Die wenn nöthig rasch abfiltrirte, alles Strychnin enthaltende Lösung wird nun einige Zeit im Sieden erhalten und die dabei sich abscheidende Base auf einem kleinen Filter gesammelt. Durch nochmaliges Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Uebersättigen mit kohlens. Kali, wiederholtes Schütteln

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 48; Zeitschr. Chem. 1865, 690; Chem. Centr. 1865, 1087.

mit Aether und Verdampfen des ätherischen Auszugs erhält man dieselbe rein.

Digitalin. C. H. Fagge und Th. Stevenson (1) folgern aus Versuchen über die Bedeutung der physiologischen Wirkungen als Mittel zum Nachweis des Digitalins und verwandter organischer Gifte, dafs das Digitalin eine von den wenigen Substanzen sei, welche auch bei Fröschen die characteristischen Wirkungen auf das Herz (zuerst unregelmäfsigen Schlag und dann Stillstand) hervorrufen. Aehnliche Wirkungen zeigen nur noch *Upas antiar*, *Helleborus viridis* und *Scilla maritima*. Der in Alkohol oder Essigsäure lösliche Theil des Mageninhalts von Leichen wirkt subcutan auf Frösche (aber nicht auf höhere Thiere) ebenfalls sehr giftig und zwar durch Lähmung der Herzmuskeln.

Indig. Cl. Ullgren (2) prüfte, in ähnlicher Weise, wie Erdmann und Frisch (3), die zur Bestimmung des Indigotins im Indig vorgeschlagenen Verfahrungsweisen. Er fand, dafs durch Reduction des Indigotins mittelst Traubenzucker und Natronhydrat in alkoholischer Lösung oder mittelst Eisenvitriol und wässeriger Natronlauge zwar übereinstimmende Resultate erhalten werden, dafs aber bei Anwendung von reinem Indigotin ein constanter (innerhalb gewisser Grenzen nicht von dem Gewichtsverhältnifs der angewendeten Reductionsmittel oder der Natronlauge abhängiger), etwa 13 pC. betragender Verlust stattfindet. Zur volumetrischen Bestimmung eignet sich am besten die Oxydation des Indigotins zu Isatin mittelst Ferridcyankalium bei Gegenwart von *überschüssigem* kohlens. Natron. Man löst 1 Grm. Indigo in 10 Grm. einer nur schwach rauchenden Mischung von destillirter und Nord-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 270. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 217; Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 96; Dingl. pol. J. CLXXIX, 457; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 703; J. pr. Chem. XCVII, 56; Chem. Centr. 1865, 1064; Zeitschr. anal. Chem. IV, 469; Bull. soc. chim. [2] V, 364. — (3) Jahresber. f. 1864, 780.

häuser Schwefelsäure bei gelinder Wärme (unterhalb 50°) und verdünnt auf ein Liter. 10 CC. dieser Flüssigkeit werden in einer Porcellanschale mit 1 Liter Wasser und 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von kohlens. Natron vermischt und dann die normale (im Liter 2,5115 Grm. Salz enthaltende und für je 2 CC. 0,001 Grm. Indigotin entsprechende) Lösung des Ferridcyankaliums bis zur Entfärbung zugesetzt. Man erfährt so den Indigotingehalt bis auf einige Procent genau.

Rieckher (1) hat eine Anzahl von Versuchen zur quantitativen Bestimmung des Amygdalins in der Bittermandelkleie beschrieben, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen. Amygdalin.

J. Maier (2) empfiehlt zur Erkennung einer Verfälschung ätherischer Oele mit Terpentinöl die Anwendung des Saccharimeters und theilt zu diesem Zweck das optische Verhalten einer Anzahl ätherischer Oele mit. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die vollständigeren Angaben von Gladstone (3). Aetherische Oele.

Roth (4) benutzt, wie vor ihm schon andere Chemiker (5), zur Prüfung der fetten Oele die Färbungen, welche durch Schwefelsäure allein oder durch mit salpetriger Säure gesättigte Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1,46 hervorgebracht werden. Fette Oele.

Reines Olivenöl bleibt, nach A. Lailler (6), beim Schütteln mit 1/4 einer Lösung von Chromsäure in 8 Th. Wasser nach 48 Stunden noch klar und durchsichtig gelb, während das mit einem anderen Oel verfälschte nach

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIV, 65; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1866, 80; Arch. Pharm. [2] CXXV, 223. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 273; Chem. News XI, 301. — (3) Jahresber. f. 1863, 545. — (4) Aus dem Journ. de chim. méd. 1864, 481 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 537. — (5) Vgl. Calvert, Jahresber. f. 1854, 751. — (6) J. pharm. [4] I, 180; im Ausz. Compt. rend. LX, 133; Bull. soc. chim. [2] III, 286; Zeitschr. anal. Chem. IV, 255; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 268.

Fette Oele. 24 stündigem Stehen braun und undurchsichtig wird. Eine Mischung von 2 Th. der Chromsäurelösung mit 1 Th. Salpetersäure bedingt beim Schütteln mit 8 Th. nicht rancidem Olivenöl nach 24 Stunden die beginnende, nach einigen Tagen die völlige Erstarrung des dabei blau werdenden Oels; jedes andere Olivenöl, welches nicht vollständig fest wird, ist als verfälschtes zu betrachten.

Hager (1) erwärmt die Cacaobutter, zur Erkennung einer Verfälschung mit Talg, mit 6 Th. Anilin. Es entsteht eine klare Lösung, aus der sich nach einigen Stunden die reine Cacaobutter als klare flüssige Schicht abscheidet; bei einem Gehalt an Talg bilden sich krystallinisch-körnige Ausscheidungen.

Seife. Pons (2) ermittelt den Werth einer Seife auf volumetrischem Wege in analoger Weise, wie die Härte des Wassers bestimmt wird. Als Normalseife benutzt Er die (annähernd 6 pC. Natron, 64 pC. fette Säuren und 30 pC. Wasser enthaltende) Marseiller Seife, von welcher 1 Grm. genau durch 0,1074 Grm. Chlorcalcium zersetzt wird. 10 Grm. dieser Seife in 100 CC. Alkohol gelöst und mit Wasser auf 1 Liter gebracht entsprechen demnach einer Chlorcalciumlösung, welche im Liter 1,074 Grm. des Salzes enthält und mit deren Hülfe man den Gehalt einer Seife, bezogen auf den der Normalseife, feststellt.

Wachs. Nach einer Angabe von J. B. Batka (3) löst sich japanisches Wachs, aber nicht Bienenwachs, beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von Borax vollkommen auf und bildet damit eine gelatinöse, rasch erstarrende Seife. — Eine dem japanischen Wachs sich ganz ähnlich verhaltende Wachsart läfst sich aus den Blättern des Gerbersumachs (*Rhus coriaria*) abscheiden.

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 324. — Vgl. auch Jahresber. f. 1864, 713. — (2) J. pharm. [4] I, 290; Bull. soc. chim. [2] III, 481; Chem. News XII, 61. — (3) Chem. Centr. 1865, 12; Zeitschr. anal. Chem. IV, 491.

Harze. Hager (1) hat das Verhalten der harzartigen (der nicht in Wasser aber in starkem Weingeist löslichen) Bestandtheile solcher Droguen näher beschrieben, welche, wie Agaricum, Aloë, Coloquinten, Jalappe, Myrrhe oder Scammonium, wegen ihrer drastischen Wirkung bei der Analyse von Geheimmitteln in Betracht kommen. — Jacobsen (2) fand, dafs bei Behandlung einer Zucker und Aloë enthaltenden Lösung mit Thierkohle das Filtrat nur den nun leicht nachweisbaren Zucker enthält. — C. Schacht (3) benutzt das Verhalten der Paracumarsäure (S. 342) gegen Eisenchlorid zur Nachweisung der Aloë.

Gerbsäure. J. Löwe (4) empfiehlt, zur Bestimmung der Gerbsäure in der Eichenrinde den heifsen wässerigen Auszug der letzteren unter Zusatz von einem Tropfen Essigsäure einzutrocknen und den Rückstand mit starkem Weingeist zu erschöpfen, welcher die ein fehlerhaftes Resultat bedingenden Pectinverbindungen zurückläfst. In dem von dem Alkohol befreiten Auszug bestimmt man nun die Gerbsäure nach einer der üblichen Methoden.

Stärkmehl. Th. Siegert (5) digerirt zur Bestimmung des Stärkmehls (in Kartoffeln) 1 Grm. der lufttrockenen Substanz mit 50 CC. Wasser und 2 Grm. Schwefelsäurehydrat während 2 Stunden im Wasserbad, verdünnt auf 100 CC. und erwärmt dann 50 CC. der filtrirten Flüssigkeit mit 4 Grm. Schwefelsäure nochmals 7 bis 8 Stunden lang auf etwa 95°. Die so erhaltene Zuckerlösung wird nun mit Wasser oder (wenn sie sehr gefärbt ist) mit Bleiessig auf 100 CC. gebracht und der Zuckergehalt mittelst alkalischer Kupferoxydlösung in bekannter Weise bestimmt.

(1) Aus der pharm. Centralhalle 1865, 58 in Zeitschr. anal. Chem. III, 482. — (2) Aus dem polytechn. Notizblatt 1865, 80 in Chem. Centr. 1865, 1023. — (3) Aus der pharm. Centralhalle 1865, 408 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 491. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IV, 366; Zeitschr. Chem. 1866, 471. — (5) Landw. Versuchsstationen VII, 62.

Proteïnkörper.

W. Kühne und Rudneff (1) überzeugten sich, daſs für die Millon'sche Reaction auf Proteïnkörper genau dieselben Bedingungen gelten, wie sie L. Meyer (2) für die Hervorrufung der Reaction auf Tyrosin angegeben hat. Die mit einem Ueberschuſs von Oxyd bereitete salpeters. Quecksilberlösung färbt die Proteïnkörper nicht an und für sich purpurroth, sondern erst auf Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter rauchender Salpetersäure. Dasselbe geschieht auch, wenn man den in Eiweiſslösungen beim Kochen mit der Quecksilberlösung entstehenden weiſsen Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit einer Spur verdünnter rauchender Salpetersäure wieder erhitzt.

D. Monnier (3) hat ein Verfahren zur Bestimmung des käuflichen, beim Zeugdruck verwendeten Albumins angegeben.

Blut.

J. Pelouze (4) verdampft zur Bestimmung des Eisens im Blute 100 bis 130 Grm. des zu untersuchenden frisch aufgefangenen Blutes in einer groſsen Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand etwa zwei Stunden lang zum dunkeln Rothglühen. Die verkohlte Masse wird alsdann mit heiſser verdünnter Salzsäure ausgezogen, der ungelöste Theil nochmals geglüht und dieſs so oft wiederholt, bis alle Kohle verschwunden und der ganze Aschengehalt in der Salzsäure gelöst ist. Die auf etwa $^1/_2$ Liter verdünnte, das Eisen als Chlorid enthaltende Lösung wird mit 1 Grm. schwefligs. Natron zum Sieden erhitzt, nach dem Verschwinden der schwefligen Säure auf 1 Liter verdünnt und das Eisen alsdann volumetrisch mittelst übermangans. Kali bestimmt.

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXXIII, 71 in Zeitschr. Chem. 1865, 472; Zeitschr. anal. Chem. IV, 449. — (2) Jahresber. f. 1864, 740. — (3) Aus der deutschen Industriezeitung 1864, 328 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 237. — (4) In der S. 668 angeführten Abhandlung; auch Zeitschr. anal. Chem. IV, 261.

Bezüglich der Erkennung einer Vergiftung mit Kohlenoxyd giebt Hoppe-Seyler (1) an, dafs das mit Kohlenoxyd behandelte Blut bei passender Verdünnung im Sonnenspectrum fast genau dieselben Absorptionsstreifen zeige, wie sauerstoffhaltiges Blut (vgl. S. 665); auch verschwinden diese Streifen auf Zusatz von Schwefelammonium selbst nach einigen Tagen nicht, während kohlenoxydfreies aber sauerstoffhaltiges Blut, wenn es mit Schwefelammonium versetzt war, nach einigen Minuten nur einen Absorptionsstreif in der Mitte zwischen den Spectrallinien D und E zeigt. An dieser Unveränderlichkeit des kohlenoxydhaltigen Blutes durch Schwefelammonium läfst sich (bei starker Verdünnung) das Kohlenoxyd nachweisen, selbst bei Thieren, die man mit geringen Mengen davon allmälig vergiftet hat. Die nach einer Vergiftung mit Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft meist ziemlich rasch eintretende Erholung erklärt sich nach den Versuchen von Pokrowsky (2) daraus, dafs hierbei kein Kohlenoxyd, sondern eine reichlichere Menge Kohlensäure ausgeathmet wird. Auch das mit Kohlenoxyd behandelte defibrinirte Blut verliert seinen Kohlenoxydgehalt nach und nach beim Stehen an der Luft und Schwefelammonium bringt dann die beiden Absorptionsstreifen bald zum Verschwinden. Schütteln mit Luft ruft sie wieder hervor; auch wird das Blut beim Schütteln mit Luft hellroth, beim Stehen venös dunkel. — Da das kohlenoxydhaltige Blut beim Stehen in der angegebenen Weise sich verändert, so ist bei einem Nachweis der Vergiftung mit Kohlenoxyd eine rasche, mindestens nach wenigen Tagen erfolgende Untersuchung geboten. — Nach W. Kühne (3) erleidet mit Kohlenoxyd gesättigtes Blut beim Schütteln mit Sauer- Blut.

(1) Zeitschr. anal. Chem. III, 439; Zeitschr. Chem. 1865, 586; Chem. Centr. 1865, 779; Phil. Mag. [4] XXX, 456. — (2) Virchow's Arch. XXX, 525. — (3) Aus Virchow's Arch. XXXIV, 244 in Zeitschr. Chem. 1865, 746.

Blut. stoff oder beim Durchleiten von Luft weder eine Farbenveränderung, noch eine Aenderung des Spectrums; die durchgegangene Luft enthält keine Spur Kohlenoxyd und das Blut bildet noch auf Zusatz von Aetznatron die bei einem Gehalt an Kohlenoxyd characteristische helle, wenig rothe Masse.

H. C. Sorby (1) hat in einer längeren Abhandlung die Anwendung der optischen Analyse (Ermittelung der Absorptionsspectren) für mikroscopische Untersuchungen, und mit Bezug auf Stokes' (2) Beobachtungen über das optische Verhalten der Blutfarbstoffe, auch für die Nachweisung von Blutflecken besprochen.

Z. Roussin (3) benutzt zur Erkennung der Blutkügelchen in eingetrocknetem Blut eine Mischung von 3 Th. Glycerin, 1 Th. Schwefelsäure und so viel Wasser, daſs die Flüssigkeit das spec. Gew. 1,028 hat. In dieser zum Aufweichen benutzten Mischung behalten die Blutkügelchen ihre unter dem Mikroscop erkennbare Form.

Th. Zawarykin (4) schützt das Blut, bei Versuchen dasselbe zu krystallisiren, durch Uebergieſsen mit einer Schichte Aether vor der sonst rasch eintretenden Fäulniſs. — J. Masia (5) mischt das Blut, bei der Analyse nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler, mit 2 Th. einer vierprocentigen Lösung von krystallisirtem phosphors. Natron. Nach 24 bis 48 Stunden läſst sich alsdann, ohne daſs eine Gerinnung zu bemerken ist, die klare Schichte von den gesenkten Blutkörperchen abheben.

Harn. Nach von W. Henneberg (6) mitgetheilten Versuchen Fr. Rautenberg's läſst sich bei Harnstoffbestim-

(1) Chem. News XI, 186, 194, 232, 256. — (2) Jahresber. f. 1864, 651. — (3) Aus Ann. d'Hygiène publique, Jan. 1865, in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 55; Chem. Centr. 1866, 48. — (4) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 151. — (5) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXXIV, 436 in Zeitschr. Chem. 1866, 122; Zeitschr. anal. Chem. IV, 493. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 55; Zeitschr. Chem. 1865, 119; Zeitschr. anal. Chem. IV, 498; Bull. soc. chim. [2] IV, 263.

mungen der störende Einflufs des aus dem Kochsalz des Harns und dem salpeters. Quecksilberoxyd entstehenden Quecksilberchlorids dadurch beseitigen, dafs man zur Erkennung des Quecksilberüberschusses, statt des einfach-kohlens. Natrons, zweifach-kohlens. Natron anwendet, durch welches wohl das salpeters. Quecksilberoxyd, aber nicht das Chlorid gefällt wird. Man mifst von den harnstoffhaltigen Flüssigkeiten zweimal je 15 CC. ab, säuert die eine Probe mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normal-Quecksilberlösung (30 CC. = 15 CC. 2procent. Harnstofflösung) hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten CC. Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. Der zweiten, zur Ausfällung des Harnstoffs dienenden Probe läfst man ohne vorgängiges Ansäuren allmälig die Quecksilberlösung zufliefsen, indem man die freiwerdende Salpetersäure durch successiven Zusatz von gefälltem kohlens. Kalk neutralisirt. Zur Prüfung, ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man mit dem Glasstab einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig gereinigte, an der Unterseite dicht mit Asphaltfirnifs überzogene Glasplatte und bedeckt denselben mit einem Tropfen in Wasser aufgerührten zweifach-kohlens. Natrons, wobei das Erscheinen der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt. — Zur Bestimmung des Ammoniaks im Rinderharn läfst sich die von Mohr (1) angegebene Methode (Kochen des genau neutralisirten Harns mit einem bekannten Vol. Normalkalilösung und volumetrische Ermittelung des dem Ammoniak äquivalenten verschwundenen Alkali's) nicht anwenden, sofern sie stets, wahrscheinlich durch Bildung saurer, das Alkali neutralisirender Producte aus den Harnbestandtheilen, einen beträchtlichen Ueberschufs an Ammoniak

(1) Lehrb. der Titrirmethoden, II. Aufl., 517.

Harn. giebt. Dagegen liefern die von Neubauer, Schlösing und Boussingault empfohlenen Methoden übereinstimmende Resultate. Der Ammoniakgehalt des Rinderharns schwankt nach Rautenberg's Bestimmungen zwischen 0 und 0,009 pC., nach Boussingault zwischen 0,006 und 0,010 pC. Auf das Maximum der täglichen Harnmenge (25000 Grm.) bezogen, beträgt 0,01 pC. nicht mehr als 2,5 Grm. Ammoniak oder 2,1 Grm. Stickstoff für den Tag, also eine für den Stickstoffkreislauf kaum zu berücksichtigende Menge.

M. Tscherinoff (1) überzeugte sich durch eine Reihe vergleichender Versuche, dafs die Menge des Zuckers im Harn auf optischem Wege (aus der Drehung der Polarisationsebene) nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann.

N. Gallois (2) verfährt zur Nachweisung des Inosits im Harn in folgender Weise. Der mit Barytwasser ausgefällte und etwas verdampfte (albumin- und zuckerfreie) Harn wird mit 95procentigem Alkohol gemischt und der nochmals mit Alkohol behandelte Niederschlag mit einem Tropfen salpeters. Quecksilberoxyd in einer Schale eingetrocknet, wo die Anfangs gelblichweifse Farbe des Rückstandes vorübergehend rosenroth wird. Oder man fällt den Harn zuerst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig aus, zerlegt den letzteren Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und erwärmt das verdampfte Filtrat mit ganz wenig salpeters. Quecksilberoxyd, wo bei Anwesenheit von Inosit die rosenrothe Färbung eintritt.

Harnsäure. A. Hassal (3) beschreibt ausführlich die bei Bestimmungen der Harnsäure im Harn zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln, durch deren Vernachlässigung nach Sei-

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 502; Zeitschr. Chem. 1866, 128; Chem. Centr. 1865, 955; Instit. 1865, 352. — (2) Aus de l'Inosurie, Paris 1864, in Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CXXV, 148; Zeitschr. anal. Chem. IV, 264. — (3) Chem. News XII, 25, 47.

ner Meinung die bisher bezüglich des Harnsäuregehaltes des Harns erlangten Resultate nicht als genau zu betrachten sind. Harnsäure.

E. Dietrich (1) beobachtete, dafs sich bei der Behandlung von Harnsäure mit einer bromhaltigen alkalischen Lösung von unterchlorigs. Natron eine vorübergehende intensiv rosenrothe Färbung erzeugt.

A. W. Hofmann (2) hat verschiedene Apparate beschrieben, um in Vorlesungen die Volumzusammensetzung des Chlorwasserstoffs, des Wassers, des Ammoniaks und des Sumpfgases anschaulich zu machen. Apparate.

Jellett (3) beschrieb einen Polarisationsapparat, in welchem statt des Soleil'schen Compensators eine optischactive Flüssigkeit, deren Drehungsvermögen dem der zu untersuchenden Substanz entgegengesetzt ist, eingeschaltet und die Länge der von dieser Flüssigkeit zur Compensirung erforderlichen Schichte gemessen wird. Ein zweiter Versuch mit einer Lösung, welche eine bekannte Menge der zu bestimmenden Substanz enthält, liefert die zur Berechnung noch nöthigen Daten.

A. Poëy (4) hat zwei Vorrichtungen (einen Ozonographen und einen Actinographen) beschrieben, durch welche halbstündlich der Ozongehalt der Atmosphäre, so wie die chemische Wirkung des Lichts registrirt wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IV, 176; Chem. Centr. 1866, 286; Chem. News XIII, 91. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 156; Chem. News XII, 42, 55; auch in der S. 85 erwähnten Schrift. — (3) Chem. News XI, 294; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 158. — (4) Compt. rend. LXI, 1107; Instit. 1865, 402.

Apparate. Silbermann (1) berichtet über eine einfache Vorrichtung, welche Hempel an den feinen analytischen Wagen anbringt, um bei dem Wägen die zeitraubende Anwendung der kleinsten Unterabtheilungen des Gramms zu umgehen.

J. C. Poggendorff (2) hat einen Apparat zur bequemen und sehr vollständigen Luftleermachung kleinerer Gefäfse beschrieben. Dieser besteht in einer Verbindung der Quecksilberluftpumpe mit einer gewöhnlichen Stiefelluftpumpe. In einer Flasche A ist luftdicht ein Rohr B eingesetzt, das sich oben birnförmig erweitert und mit einem Hahnstück abgeschlossen ist, an welches einestheils das zu evacuirende Gefäfs befestigt, anderentheils eine Verbindungsröhre nach den Stiefeln der Luftpumpe angebracht werden kann. Zwei Kolbenzüge der Luftpumpe genügen, die Luft in B so weit zu verdünnen, dafs das Quecksilber, welches die Flasche fast vollständig anfüllt, durch den Druck der äufseren Atmosphäre, welche durch eine zweite Oeffnung an der Flasche A Zutritt hat, in die Höhe getrieben wird, bis es B ganz erfüllt und noch etwas durch das Hahnstück austritt. Der Hahn wird nun so gedreht, dafs der Raum B oben ganz abgesperrt ist; dafür wird die Verbindung zwischen A und den Stiefeln der Luftpumpe mittelst der zweiten Oeffnung in A hergestellt. Vier Kolbenzüge verdünnen dann die Luft in A so weit, dafs alles Quecksilber aus der birnförmigen Erweiterung von B fliefst und eine barometrische Leere hinter sich läfst. Eine weitere Drehung des an B befestigten Hahnes stellt die Verbindung zwischen der entstandenen barometrischen Leere und dem zu evacuirenden Hohlkörper her. Das in diesem enthaltene Gas dehnt sich aus,

(1) Dingl. pol. J. CLXXIV, 374; Zeitschr. anal. Chem. IV, 83. — (2) Berl. acad. Ber. 1865, 158; Pogg. Ann. CXXV, 151; N. Arch. ph. nat. [2] XXIV, 180; Phil. Mag. [4] XXX, 129.

verbreitet sich zum Theile nach B. Die Verbindung wird wieder aufgehoben und die Operation beginnt von neuem. Der abermals erzeugte leere Raum in B wird wieder zur weiteren Verdünnung des Gases in dem Hohlkörper benutzt und so weiter. Gegen die früheren Quecksilberluftpumpen, über welche in der citirten Abhandlung ein historischer Bericht gegeben wird, hat Poggendorff's Anordnung den Vorzug einer leichten Handhabung, bei wesentlich geringerer Zerbrechlichkeit. Bei den älteren Quecksilberluftpumpen geschah das abwechselnde Anfüllen einer passend erweiterten Röhre von mehr als Barometerhöhe mit Quecksilber und das Ausleeren derselben mit Hervorbringung einer barometrischen Leere dadurch, dafs eine zweite lange Röhre mit birnförmiger Erweiterung beweglich (durch Kautschukschlauch oder Lederschlauch) mit der ersten communicirte und abwechselnd gehoben (zum Anfüllen) oder gesenkt (zum Ausleeren) wurde. Dieses Heben und Senken geschah entweder mit der Hand, was bei grofsem Gewichte mühsam ist, oder durch einen Windenapparat. Eine Schwierigkeit bereitet immer das bewegliche und biegsame Zwischenstück der zwei Röhren, da es grofsen Quecksilberdruck auszuhalten hat und doch natürlich dicht sein mufs. — Poggendorff beschreibt noch eine zweite Vorrichtung, mittelst welcher ohne Gebrauch der Stiefelluftpumpe kleine Gefäfse sehr vollständig entleert werden können. Hinsichtlich dieser ist auf die Originalabhandlung zu verweisen.

Apparate.

Eine Verbindung der Quecksilberluftpumpe mit der gewöhnlichen Luftpumpe hat schon vor Poggendorff im Jahre 1864 T. R. Robinson (1) beschrieben. Die von Ihm gewählte Anordnung scheint aber an Bequemlichkeit der Poggendorff'schen nachzustehen.

(1) Phil. Mag. [4] XXVIII, 286.

Apparate. Deleuil (1) hat eine Luftpumpe construirt, deren Kolben ohne Reibung im Stiefel geht, indem er um die Dicke eines Papierblattes rings um von der vollkommen geschliffenen inneren Wand des Stiefels absteht. Schon bei mäfsiger Geschwindigkeit der Bewegung des Kolbens wirkt das am Kolben anhängende Gas selbst wie ein Kolbenfutter; der Raum oberhalb des Kolbens ist von dem unterhalb desselben genügend abgesperrt. Die Maschine ist wesentlich zu technischen Zwecken bestimmt, da eine sehr weit gehende Luftverdünnung natürlich damit nicht zu erreichen ist.

Von Th. Schlösing (2) ist eine Vorrichtung beschrieben worden, mit deren Hülfe durch die Verbrennung von Leuchtgas mit Luft sehr hohe Temperaturen erzielt werden können. Das Wesentliche des Apparates ist eine Art Bunsen'schen Brenners, nur wird die Luft durch eine engere in eine weitere Röhre eingetrieben und das Gas durch Seitenöffnungen der weiteren Röhre angesaugt. Die Form des eigentlichen Ofens ist je nach den Umständen veränderlich. Binnen zwanzig Minuten wurden 400 Grm. Eisen sowie eine Porcellanröhre geschmolzen, so dafs das Porcellan in durchsichtiges Glas verwandelt wurde.

G. F. Ansell (3) hat mehrere auf der Diffusion der Gase durch poröse Wände beruhende Apparate construirt, mittelst welchen in Kohlengruben das Vorhandensein von explosiven Gasgemengen ermittelt werden kann.

O. Hoffmann (4) beschreibt einen von Moses construirten, auch als Gebläse benutzbaren Löthrohrapparat.

(1) Compt. rend. LX, 571. — (2) Compt. rend. LXI, 1131; Instit. 1865, 413; J. pharm. [4] III, 121. — (3) Chem. News XII, 280. — (4) Aus der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung 1865, Nr. 41 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 377; Zeitschr. anal. Chem. IV, 406.

Apparate.

Piccard (1) bedient sich zur Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes einer etwa 1 Fuſs langen, oben zu einer Schlinge gebogenen Glasröhre, welche, als Fortsetzung der weiteren Trichterröhre, durch Bildung einer Wassersäule saugend wirkt.

R. Fresenius (2) benutzt als zweckmäſsige Unterlagen für Glasgeräthe beim Erhitzen über Gasflammen viereckige Stücke von dünnem Eisenblech, auf welche mittelst vier an den Ecken angebrachten Nägeln gleichgroſse Stücke Drahtnetz aufgenietet sind.

G. Th. Gerlach (3) beschreibt einen dem Geissler'schen Vaporimeter analogen Apparat zur Bestimmung des Siedepunkts von Salzlösungen.

H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (4) beschreiben einen Apparat zur Destillation leicht zersetzbarer Substanzen im luftverdünnten Raum.

F. Brunius (5) beschreibt einen Aetherdestillationsapparat zur Milch-, Käse- und Butter-Analyse.

A. Müller (6) hat Weiteres über den im Jahresber. f. 1862, 640 erwähnten Warmluftofen mitgetheilt. — F. Kohlrausch (7) beschreibt einen Apparat, welcher einen abgeschlossenen Raum auf constanter Temperatur erhält.

(1) Aus der Schweiz. polytechn. Zeitschr. X, 46 in Chem. Centr. 1865, 708; Zeitschr. Chem. 1865, 640; J. pr. Chem. XCVI, 336; Zeitschr. anal. Chem. IV, 45 (mit Zeichnung); Chem. News XIII, 28. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IV, 78; Chem. Centr. 1866, 15. — (3) Aus der Monatsschr. des Kölner Gewerbvereins 1864, 161 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 84 (mit Zeichnung). — (4) Landw. Versuchsstationen VII, 485 (mit Abbildung). — (5) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 57 (mit Zeichnung). — (6) J. pr. Chem. XCV, 49. — (7) Pogg. Ann. CXXV, 626

Apparate. D. Colladon (1) hat einen auf der Anwendung von Centrifugalkraft beruhenden Trocken- und Waschapparat für Gase und Dämpfe (Leuchtgas) beschrieben.

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, März 1865, 119 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 354; Chem Centr. 1865, 652.

Technische Chemie.

Allgemeines.

Ch. de Freycinet (1) berichtete über den Zustand der chemischen und technischen Industrie in Belgien und Rheinpreußen bezüglich ihres Einflusses auf die öffentliche Gesundheit.

Metalle und Legirungen. Gold und Silber.

M. v. Lill (2) machte Mittheilung über das chlorirende Rösten goldhaltiger Erze und Hüttenproducte und die darauf folgende Extraction mit unterschwefligs. Natron. H. Jackson und W. A. Ott (3) ersetzen zur Extraction des Goldes aus armen Erzen oder Abbränden das Chlor (4) durch unterchlorige Säure. Schwefelhaltige Erze werden vorläufig sorgfältig geröstet, kupferhaltige nach dem Rösten zur Entfernung löslicher Kupfersalze ausgelaugt. Die unterchlorige Säure wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von schwefels. Natron erzeugt und aus der bleiernen Retorte, worin sie sich bildet, in die mit Fenstern versehene Imprägnirungskammer geleitet, welche aus Sandstein erbaut, innen mit Asphalt überzogen ist

(1) Ann. min. [6] VII, 335. Vgl. Jahresber. f. 1864, 760. — (2) Aus österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1865, Nr. 6 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 169. — (3) Aus Journal of the Franklin Institute of the state of Pennsylvania, Juli 1865, 26 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 211; Chem. Centr. 1866, 24. — (4) Jahresber. f. 1849, 682.

Gold und Silber.

und in welcher die gerösteten Erze auf Brettern ausgebreitet sind. Nach der vollständigen (an der grünlich gefärbten Atmosphäre des Raumes erkennbaren) Imprägnirung werden die Erze mit Wasser extrahirt und die Lösung in bekannter Weise weiter behandelt. — Nach Crookes (1) hindert ein Zusatz von $^1/_{20000}$ Natrium zum Quecksilber dessen Zerstäuben oder „Krankwerden" bei dem Amalgamiren von gold- oder silberhaltigen Erzen. Nach Versuchen, welche Th. Belt über diesen Gegenstand angestellt hat, beruht die Wirksamkeit des Natriums darauf, dafs es das gebildete Quecksilberoxydul und -subsulfuret, welche das Zerstäuben veranlassen, zersetzt. Ein Ueberschufs von Natrium wirkt auf die Sulfurete der unedlen Metalle ein und erschwert die Amalgamirung der edlen.

Zur Abscheidung eines Gold- und Silbergehaltes aus Blei setzt Balback (2) dem geschmolzenen Metall Zink zu und saigert das Blei von der Gold-Silber-Zinklegirung ab (3). Von anderer Seite (4) wurde über eine, wesentlich in der Anwendung eines Rührwerkes und anderer mechanischer Hülfsmittel bestehende Modification des Pattinson'schen Verfahrens zur Entsilberung des Blei's Mittheilung gemacht.

Ein zum Vergolden von Glas und Porcellan geeignetes Goldpulver wird nach E. Brescius (5) nur durch kalte Fällung in alkalischer Lösung erhalten. Man löst 4 Unzen Gold in $1^1/_2$ Pfund Königswasser (1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 2 Th. Salzsäure von 1,12

(1) Aus Scientific American 1865, 29. Juli in Dingl. pol. J. CLXXVII, 476; Chem. Centr. 1865, 476, 1071. — (2) Aus Mining and Smelting Magazine VI, 81 durch polytechn. Centralbl. 1865, 138 in Chem. Centr. 1865, 416. — (3) Vgl. das längst bekannte Verfahren von Parkes, Handwörterb. d. Chem. VII, 980. — (4) Dingl. pol. J. CLXXVII, 311; Bull. soc. chim. [2] V, 76. — (5) Dingl. pol. J. CLXXV, 217; Chem. Centr. 1865, 304 mit unrichtigen Zahlen; Bull. soc. chim. [2] III, 467; J. pharm. [4] II, 154; Chem. News XI, 300.

spec. Gew.), setzt eine filtrirte Lösung von 12 Unzen reinem kohlens. Kali in dem 6 fachen Gewicht Wasser zu (wegen des Aufbrausens in geräumigen Gefäfsen) und fällt die mit 8 Pfund Wasser verdünnte Flüssigkeit in der Kälte und unter Umrühren mit einer Lösung von 8 Unzen Kleesäure. Der schwammige schwarze Niederschlag ist nach dem Auswaschen zuerst in sehr gelinder, später bei höherer Temperatur zu trocknen. Bei heifser Fällung scheidet sich das Gold in glänzenden Blättchen aus, die sich zum Vergolden nicht eignen. Gold und Silber.

Aus unbrauchbar gewordenen photographischen Bädern fällt van Monkhoven (1) das Silber nach dem Uebersättigen mit Ammoniak bei etwa 40° durch einen Strom von schwefliger Säure. Die Reduction ist in einer halben Stunde beendet; in der Kälte erfolgt sie langsamer und bei Gegenwart unterschwefligs. Salze ist das Verfahren überhaupt nicht anwendbar.

Zinkischen Bleiglanzen, aus welchen bei einem gewissen (etwa 50 pC. betragenden) Gehalt an Schwefelzink das Blei nicht mehr nach den üblichen metallurgischen Verfahrungsweisen abgeschieden werden kann, empfiehlt J. G. Gentele (2) durch vorläufige Behandluug mit siedender mäfsig verdünnter Salzsäure das Zink nebst Eisen und alkalischen Erden zu entziehen. Blei.

Nach Th. Fleitmann (3) sind die von Reischauer (4) im käuflichen Kupfer aufgefundenen Verunreinigungen nicht alle in derselben Form vorhanden. Nur ein Theil des Antimons, Arsens, Zinn's, Blei's, Nickels und Eisens findet sich in demselben als Metall; von diesen bleiben bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure Zinn und Antimon als Oxyde und bei Gegenwart von Blei auch ein Theil des Blei's als schwefels. Salz im Rückstand, Kupfer.

(1) Chem. News XII, 255. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 47; Chem. Centr. 1865, 1005; Bull. soc. chim. [2] V, 75. — (3) Dingl. pol. J. CLXXV, 33. — (4) Jahresber. f. 1864, 277.

Kupfer. welchem sich bei gröfserem Gehalt an Schwefel auch Schwefelkupfer und Schwefelarsen beimischen. Ein Theil des Eisens, Blei's und Nickels ist dagegen nebst Kupferoxydul und einer kleinen Menge von Magnesia und Kalk mit Kieselsäure, Arsensäure und Zinnoxyd verbunden, welche Verbindungen sich in dem geschmolzenen Kupfer lösen, bei dem Erkalten aber abgeschieden werden; sie bleiben bei der Einwirkung von schwacher Salpetersäure als schwer lösliche krystallinische Schlacke zurück und bilden die Hauptmasse des unlöslichen Rückstandes. Fleitmann hat gelegentlich dieser Beobachtung durch Versuche festgestellt, dafs sowohl reine Metalle als Schwefelmetalle im geschmolzenen Zustand kiesels. und analoge Verbindungen auflösen und dieselben während des Erkaltens meistens krystallinisch wieder ausscheiden.

F. A. Abel (1) hat einige ältere Versuche veröffentlicht, welche Er auf Grund der bedeutenden Härte und der Leichtflüssigkeit des phosphorhaltigen Kupfers unternommen hatte, solches Kupfer von gleichförmiger Zusammensetzung als Ersatzmittel der Kanonenbronze darzustellen. Er erhielt dasselbe mit einem 2 bis 4,7 pC. betragenden Phosphorgehalt durch Eintragen von Phosphor (dieser war durch kurzes Eintauchen in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einer Metallschichte überzogen) in schmelzendes Kupfer (die Temperatur wurde so niedrig gehalten, dafs ein Theil des Kupfers ungeschmolzen zurückblieb) und Ausgiefsen in eiserne Formen, in dichten homogenen harten Massen von feinkörnigem Bruch, ähnlich dem des Glockenmetalls, aber rasch anlaufend. Durch Zusammenschmelzen mit reinem Kupfer wurden Legirungen von geringerem Gehalt bereitet, über deren Zähigkeit die folgende Tabelle Aufschlufs giebt:

(1) In der S. 262 angeführten Abhandlung.

	Kupfer	Kanonenmetall	Phosphorkupfer						
Phosphorgehalt in Procenten	—	—	0,5	0,75	1,45	1,75	2,5	1 *)	1 **)
Spec. Gew. . .	8,793 bis 8,891	8,45	8,876	8,815	8,614	8,580	8,422	—	—
Für den Quadratzoll erforderl. Bruchgewicht, in Pfund.	24,991 bis 26,424	32,000	38,389	44,373	45,369	47,663	47,908	36,893	13,959
Ausdehnung für den Zoll beim Bruch, in Zollen	—	0,25	0,55	0,345	0,24	0,26	0,10	—	—

*) Unvollkommener Gufs, in einer Eisenform. — **) Dasselbe Metall in eine Sandform gegossen.

In Bezug auf Zähigkeit scheint demnach ein Phosphorgehalt von 1 bis 1,5 pC. die günstigste Wirkung zu äufsern; übersteigt derselbe 2 pC., so nimmt nur die Härte erheblich zu, während die Zähigkeit nicht gesteigert wird. Die Beschaffenheit des Gusses hat auf diese Eigenschaften grofsen Einflufs, wie die beiden letzten Columnen zeigen; phosphorhaltiges Kupfer ist zum Gufs in Formen überhaupt nicht geeignet, da es sich beim Erstarren stark contrahirt, in Formen von Sand oder Lehm wird der Gufs überdiefs blasig (1). — Ein Zusatz von Eisen entzieht dem phosphorhaltigen Kupfer den gröfsten Theil des Phosphors unter Bildung von Phosphoreisen, welches sich als besondere Schicht abscheidet, während das Kupfer eisenhaltig wird. In mehreren Versuchen ergab die durch Zusammenschmelzen von 50 Th. Kupfer mit etwa 2 Th. Phosphor erhaltene flüssige Legirung nach Zusatz von Eisen und Ausgiefsen zwei Schichten, von welchen die Kupfer.

(1) Abel macht noch darauf aufmerksam, dafs das im Handel vorkommende sogenannte phosphorisirte Kupfer, das durch Zusatz von 1/4 pC. Phosphor zu dem geschmolzenen Metall unmittelbar vor dem Ausgiefsen erhalten wird, im Maximum 0,18 pC. Phosphor enthält und dafs die Verbesserung in den Eigenschaften des Kupfers, welche dieser geringe Zusatz bewirkt, wahrscheinlich wesentlich auf seiner reducirenden Wirkung beruht.

obere nicht näher untersuchte aus Phosphoreisen bestand, während die untere 96 bis 97 pC. Kupfer, 1,7 bis 3 pC. Eisen, 0,88 bis 1,33 pC. Phosphor enthielt, letzteren wahrscheinlich in der Form von gelöstem oder fein zertheiltem Phosphoreisen; Körner von Phosphoreisen waren außerdem in dieser Schichte eingesprengt.

Eisen, Stahl. A. Stromeyer (1) fand für ein auf der Hütte zu Ilsade bei Peine zum Verschmelzen kommendes Brauneisenerz, welches ungefähr 25 pC. kohlens. Kalk enthält und ein Roheisen mit etwa 3 pC. Phosphor liefert, eine vorläufige Reinigung durch Brennen, Abschlämmen des Kalks und Extrahiren des phosphors. Kalks mit verdünnter Salzsäure vortheilhaft. Auf 100 Th. des vom Kalk befreiten Erzes genügten 15,6 Th. roher 30procentiger Salzsäure, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt.

Um den Eisengehalt der Schlacken vom Frischen, Puddeln und Schweifsen nutzbar zu machen, mischen Minary und Soudry (2) dieselben fein gepocht mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht gepulverter fetter Steinkohle, erhitzen die Mischung im Vercoakungsofen (wobei der Phosphor- und Schwefelgehalt derselben zum gröfsten Theil entweicht) und verwenden das etwa 25 pC. metallisches Eisen enthaltende Product als Coaks im Hochofen. Ein dem Kieselsäuregehalt der Schlacken entsprechender Kalkzusatz ist hierbei nothwendig.

L. Cailletet (3) hat die Gase untersucht, welche sich beim Erstarren des geschmolzenen Roheisens entwickeln. Er fand I. das aus englischem grauem Coaksroheisen, II. das aus hellgrauem Holzkohleneisen gesammelte in 100 Vol. bestehend aus

(1) Aus Deutsche Industriezeitung 1865, 17 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 404; Chem. Centr. 1865, 847; Bull. soc. chim. [2] V, 74. — (2) Aus Revue universelle, 8ème année, 360 durch Polytechn. Centralblatt 1865, 487 in Chem. Centr. 1865, 526. — (3) Compt. rend. LXI, 850; Bull. soc. chim. [2] V, 360; J. pr. Chem. XCVII, 448; Zeitschr. Chem. 1866, 90; Chem. Centr. 1866, 272; Dingl. pol. J. CLXXIX, 208.

	H	CO	N
I.	33,7	57,9	8,4 Vol.
II.	38,6	49,2	12,2 „

Ob der Stickstoff im Eisen gelöst war, oder aus der Luft stammte, läſst Cailletet unentschieden. — Das aus erstarrendem geschmolzenem Stahl entweichende Gasgemenge enthält nach Demselben ebenfalls Wasserstoff und Kohlenoxyd; es war jedoch nicht ohne Beimischung von atmosphärischer Luft zu sammeln.

Graues und schwarzes Roheisen wird nach L. Cailletet (1), wenn es lange Zeit einer unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ausgesetzt bleibt, schwer schmelzbar und brüchig und nimmt das Aussehen des Pyrolusits an, indem sich zugleich sein specifisches Gewicht und der Kohlenstoffgehalt erniedrigen. Bei mehreren Stücken, die 18 Monate lang in Dunkelrothglühhitze erhalten waren, sank das specifische Gewicht auf 6,272 und der Kohlenstoffgehalt auf 0,752 pC.; gleichwohl hatten sie keine der Eigenschaften des Stahls angenommen. Der Kohlenstoff wird hierbei in einer Form in Freiheit gesetzt, wie sie für den Cämentationsproceſs geeignet ist. Platten von Schmiedeeisen, die im Contact mit sorgfältig gereinigten Drehspänen von Guſseisen in einem verschlossenen guſseisernen Apparat 20 Stunden auf einer Temperatur unterhalb der Schmelzhitze des Goldes erhalten wurden, waren vollständig cämentirt und hatten durchschnittlich 0,48 pC. an Gewicht zugenommen. Auſserhalb des Contactes mit dem Guſseisen erfolgte die Cämentation im Apparate nicht.

Bei dem Abstechen von Spiegeleisen in Gänzeform unter Abscheidung der Schlacken wurde zuerst von J. Müller zu Kronstadt (1860), später von Jordan auf

(1) Compt. rend. LX, 564; Bull. soc. chim. [2] IV, 157; Dingl. pol. J. CLXXVII, 55.

Eisen, Stahl. der Concordiahütte bei *Sayn* an der Oberfläche des flüssigen Metalls eine wurmförmige Bewegung und beim Erkalten die Bildung dunkler blasenartiger Flecken oder „Narben" beobachtet, die an der Aufsenfläche eine glänzend schwarze Farbe, in Berührung mit dem Roheisen aber ein schlackenartiges Ansehen haben. Von diesen Ausscheidungen, welche bei dem Ausfliefsen des Eisens mit der Schlacke nicht erhalten werden, ist die erste I. von R. Richter, verschiedene Proben der zweiten II. von Jordan (a) und von Muck (b, c, d), welcher Letztere auch darüber berichtet hat (1), mit folgendem Resultat untersucht worden (unter II. b, c, d, sind sämmtliche Metalle der Uebersicht wegen als Monoxyde aufgeführt; die Ueberschüsse der Summe rühren von dem berechneten Sauerstoff her).

	I.	II.			
		a	b	c	d
SiO_3	48,74	30,07	31,87	31,94	28,73
FeO	3,45	35,95	39,61	38,11	45,87
Fe *)	—	3,03	—	—	—
Al_2O_3	0,89 **)	3,32 **)	—	—	—
Mn_3O_4	39,45	—	—	—	—
MnO	—	24,56	24,61	25,88	21,11
CuO	0,12	—	—	—	—
CaO	4,21	1,56	1,58	1,36	0,61
MgO	2,28	0,17	0,15	0,05	0,03
SO_3	0,28	—	—	—	—
PO_5	Spuren	—	3,40	4,09	4,34
S	—	1,73	1,60	1,70	0,82
Summe	99,43	100,39	102,82	103,13	101,51

*) An Schwefel gebunden. — **) Ist nach Muck's Vermuthung Phosphorsäure.

Das specifische Gewicht der Substanz II. a fand Jordan = 3,715. Das Eisen, aus welchem sich dieselbe abgeschieden hatte, war aus 44 Th. Magneteisen (mit 1/2 pC. Mangan), 16 Th. Spatheisenstein (mit 3 1/3 pC. Mangan),

(1) J. pr. Chem. XCVI, 385; Chem. Centr. 1866, 250.

12 Th. Braunstein (mit 7 pC. Mangan) und 12 Th. Puddelschlacken unter Zusatz von 42 pC. Kalk, mit Coaks und unter Anwendung von 200° heifsem Wind erblasen; eine Analyse desselben konnte nicht ausgeführt werden. Aus einer Reihe von qualitativen Versuchen erschliefst Muck als nähere Bestandtheile dieser Substanz: 1) ein Silicat von Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Magnesia; 2) Phosphoreisen und Phosphormangan; 3) Schwefeleisen, vielleicht auch Schwefelmangan oder Manganoxysulfuret; 4) Manganoxydoxydul; 5) Eisenoxydoxydul; 6) phosphors. Manganoxydul; 7) schwefels. Manganoxydul oder -Eisenoxyd; 8) Siliciumeisen oder -mangan; 9) freie Kieselsäure. Er erklärt die Entstehung derselben durch ursprüngliche Bildung von Silicium-, Schwefel- und Phosphormangan, welche sich in dem sehr heifsen geschmolzenen Roheisen lösen, später aber wieder abscheiden und als specifisch leichter an die Oberfläche steigen, woselbst sie bei Luftzutritt oxydirt werden und gleichzeitig die Oxydation von Eisenverbindungen veranlassen. Metallisches Mangan kann daher dem Eisen ebensowohl Phosphor als Schwefel und Silicium entziehen und Caron's entgegenstehende Beobachtungen (1) haben nach Muck nur in der geringen Menge des angewandten Mangans und in dem befolgten Verfahren ihren Grund. Eisen, Stahl.

C. Wagner (2) hat bei dem Umschmelzen des weifsen Roheisens in Flammenofen einen (von R. Richter empfohlenen) Zusatz von Blei oder Bleiglätte (auf 75 Ctr. Eisen 10 bis 15 Pfunde Bleiglätte) für die Affinirung vortheilhaft gefunden. Schneider (3) beschrieb ein Verfahren, durch Anwendung von geprefstem Wind und durch genaue Regulirung des Entkohlungsprocesses im Puddelofen Producte von dem verschiedensten Kohlenstoffgehalt,

(1) Jahresber. f. 1863, 730. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVI, 28; Chem. Centr. 1865, 687. — (3) Aus Armengaud's Génie industriel, Juli 1865, 36 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 306; Chem. Centr. 1865, 959.

Eisen, Stahl. vom kohlenstoffärmsten Stabeisen bis zum Stahl, und zwar unter Anwendung von Steinkohlen, aus beliebigem Roheisen darzustellen. A. Gurlt (1) machte Mittheilung über einen selbstthätigen Puddelofen.

J. E. Martin (2) und A. Bérard (3) beschrieben die Darstellung von Gufsstahl. Bérard erhält denselben aus Roheisen durch die Einwirkung oxydirender und reducirender Gase, ohne directe Berührung des Eisens mit der Kohle.

L. Cailletet (4) fand für die Gase aus einem Cämentirkasten I. nach 8stündigem Feuer (die Glühhitze war noch nicht erreicht); II. nach 32stündigem und III. nach 60stündigem Feuer (am Schlusse der Operation) die folgende Zusammensetzung in Vol.-pC. :

	H	CO	CO_2	N
I.	26,60	15,55	20,06	37,79
II.	39,80	15,30	—	44,90
III.	37,76	16,32	—	45,92.

Nach dem Erkalten zeigte sich das Eisen (selbst einige zur Vermeidung des Contacts mit der Kohle mit Thon überzogene Stäbe) stark cämentirt. Das Wasser eines Kugelapparates, durch welches die aus dem Kasten angesogenen Gase (70 Liter) geleitet wurden, war gelb gefärbt, enthielt aber keine Spur von Cyanmetallen.

Mittheilungen über die Anwendung des Bessemer-schen Verfahrens der Stahlbereitung in Deutschland und über Verbesserungen desselben machten C. H. Schmidt(5)

(1) Aus Berggeist 1865, Nr. 4 und 6 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 142. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Juli 1865, 9 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 310. — (3) Compt. rend. LX, 1352; Instit. 1865, 228; Chem. Centr. 1865, 862; Dingl. pol. J. CLXXVII, 236. — (4) Compt. rend. LX, 344; Instit. 1865, 74; Bull. soc. chim. [2] III, 466; J. pr. Chem. XCIV, 308; Dingl. pol. J. CLXXVI, 305. — (5) Aus Würtemberg. Gewerbeblatt 1865, Nr. I in Dingl. pol. J. CLXXV, 164; Chem. Centr. 1865, 294.

und F. Kohn (1). Turner (2) fand das specifische Gewicht eines geschmiedeten und gewalzten, abgedrehten und polirten Stücks von Bessemerstahl = 7,865, also gröfser als das irgend einer anderen Eisensorte. Eisen, Stahl.

M. Buchner (3) hat abermals (4) den Kohlenstoff- und Siliciumgehalt von verschiedenem Roheisen und Bessemerstahl bestimmt. Der Kohlenstoff wurde theils durch längere Digestion mit neutralem Kupferchlorid (5), theils nach Weyl (6) durch Electrolyse, theils nach Wöhler durch Chlor abgeschieden und im Sauerstoffstrom verbrannt. Die nach diesen Methoden erhaltenen übereinstimmenden Resultate waren folgende :

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
Chem. geb. C	4,19	4,22	4,22	4,40	4,16	4,24	4,18
Graphit . .	—	—	—	—	—	—	—
Si	0,02	0,02	0,01	0,01	0,08	0,15	0,21

	8)	9)	10)	11)	12)	13)	14)	15)	16)
Chem. geb. C	3,78	4,08	3,68	4,15	4,19	4,11	4,08	3,51	2,36
Graphit . .	—	—	—	—	—	—	0,21	—	—
Si	0,13	0,43	0,18	0,26	0,25	0,49	1,17	0,02	0,06
Mn	—	—	—	—	—	5,92	9,81	—	—

	17)	18)	19)	20)	21)	22)	23)	24)	25)	26)
Chem. geb. C	2,67	2,73	3,29	3,55	3,76	3,94	0,36	0,48	4,20	1,53
Graphit . .	—	—	—	—	—	—	2,87	3,01	0,44	2,68
Si	0,01	0,01	0,04	0,15	0,37	0,37	0,66	0,53	0,64	1,79
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	1,87	4,24

	27)	28)	29)	30)	31)	32)	33)	34)	35)	36)
Chem. geb. C	1,60	0,40	0,94	0,60	0,30	0,21	0,25	0,28	0,60	1,05
Graphit . .	1,79	3,64	2,48	2,94	2,88	2,91	2,61	3,34	—	—
Si	2,82	1,41	0,88	1,55	2,33	2,18	1,89	2,68	0,008	0,01
Mn	—	—	—	0,22	—	—	—	—	—	—

(1) Aus Verhandlungen und Mittheilungen des niederösterreich. Gewerbevereins 1864, 527 in Dingl. pol. J. CLXXV, 295; Chem. Centr. 1865, 704. — (2) Aus Berggeist 1865, Nr. 4 in Dingl. pol. J. CLXXV, 165; Chem. Centr. 1865, 296. — (3) Aus der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung 1865, Nr. 10 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 374; Bull. soc. chim. [2] IV, 298. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 614. — (5) Bei der Behandlung mit wirklich neutralem Kupferchlorid wurde eine erhebliche Gasentwickelung, wie sie nach Hahn (Jahresber. f. 1864, 715) stattfinden soll, nicht beobachtet. — (6) Jahresber. f. 1861, 313.

Eisen, Stahl.

	37)	38)	39)	40)	41)	42)
Gesammtkohlenstoff	1,35	1,15	0,85	0,72	0,58	0,11
Si	0,02	Spur	0,02	0,03	Spur	Spur
Mn	0,06	—	—	—	—	—

1) bis 14) *Spiegeleisen* : 1) Aus Vordernberg vom Graf Meran'schen Hochofen. 2) 3) 4) 5) Aus Vordernberg vom Hochofen der Stadt Leoben. 6) 7) Aus Vordernberg vom Steyrer'schen Hochofen. 8) Aus Vordernberg vom fürstl. Schwarzenberg'schen Hochofen. 9) Aus Vordernberg von dem v. Fridau'schen Hochofen. 10) Dasselbe im Flammenofen umgeschmolzen. 11) Aus Vordernberg, mit sehr großen Theilungsflächen. 12) Vom Rande desselben Stücks. 13) Holzkohlenspiegeleisen von der Main-Weser Hütte. 14) Coaksspiegeleisen von der Sayner Hütte. — 15) Weißes luckiges Roheisen vom Meran'schen Hochofen. 16) Gekraustes weißes Roheisen vom Rohgang. 17) Kleinluckiges weißes Roheisen vom Rohgang. 18) Großluckiges, und 19) Kleinluckiges Roheisen. 20) Strahliges hartes Roheisen vom Gaargang. 21) Weißes strahliges Roheisen. 22) Weißes hartes Roheisen, Uebergang zum Spiegeleisen. 23) Halbirtes Roheisen vom übergaaren Gang. 24) Graues Roheisen vom übergaaren Gang. 25) Weißes hartes Roheisen, theilweise mit graphitischer Ausscheidung, aus Heft in Kärnthen. 26) Graues Roheisen aus Heft in Kärnthen. 27) Graues Roheisen aus Rude in Kroatien. 28) Graues Roheisen aus Edelsbach in Untersteiermark, feinkörnig. 29) Dasselbe im Flammenofen umgeschmolzen. 30) Graues Coaksroheisen von Gleator in Cumberland, zum Bessemern geeignet. 31) Graues grobkörniges Coaksroheisen von Kladno in Böhmen, aus 24 pC. Erzen mit heißem Winde von sehr starker Pressung erblasen. 32) Graues feinkörniges Coaksroheisen aus Kladno. 33) Cupolofeneisen von Kladno. 34) Schwarzes Coaksroheisen von Kladno, von linsenförmiger Structur. 35) Bessemerstahl, von der Hütte am Grazer Bahnhof, aus Hefter grauem Roheisen; spec. Gew. 7,824. 36) Bessemerstahl aus Edelsbacher Roheisen und Vordernberger Spiegeleisen; spec. Gew. 7,723. 37) bis 42) Bessemermetall aus Heft in Kärnthen, gewalzt : 37) Spec. Gew. 7,7913; II. Härtegrad. 38) Spec. Gew. 7,8279; III. Härtegrad. 39) Spec. Gew. 7,8476; IV. Härtegrad. 40) Spec. Gew. 7,8562; V. Härtegrad. 41) Spec. Gew. 7,8358; VI. Härtegrad. 42) Spec. Gew. 7,8718; VII. Härtegrad.

Stickstoff konnte weder im Roheisen noch im Stahl nachgewiesen werden. — Buchner schliefst, dafs der im Mittel von 12 Analysen 4,17 pC. betragende Kohlenstoffgehalt des Spiegeleisens der Zusammensetzung des Fünftel-Kohleneisens Fe_5C, welches 4,10 pC. Kohlenstoff verlangt [und nicht dem Viertel-Kohleneisen, wie Karsten an-

nahm (1)], am nächsten kommt, läfst aber die Frage, ob dasselbe wirklich existirt, noch offen.

Zur Prüfung der Textur, des Korns und der Homogeneïtät eines gegebenen Eisens bietet nach Daniell (2) die Behandlung desselben in Stücken mit verdünnter Salzsäure ein einfaches Hülfsmittel. Auch zeigen graues und weifses Roheisen, Stabeisen und Stahl gegen verdünnte Salzsäure ein sehr verschiedenes Verhalten.

Dullo (3) hat die Schmelz- und Erstarrungspunkte der folgenden, mit käuflichen Metallen dargestellten Legirungen bestimmt : Legirungen.

	Zusammensetzung			Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt		Zusammensetzung		Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
	Pb	Sn	Bi				Pb	Sn		
1)	120	140	120 Th.	130°	112°	7)	140	155 Th.	190°	180°
2)	145	145	100 „	140	129	8)	200	185 „	200	180
3)	150	150	75 „	150	135	9)	200	180 „	210	180
4)	150	150	50 „	160	150	10)	240	150 „	220	180
5)	170	180	35 „	170	163	11)	207	194 „	180	180
6)	210	190	30 „	180	165	12)	207	291 „	180	180

Die Legirungen 7) bis 11) fangen bei 180°, 190°, 200°, 210°, 220° an feste Theilchen auszuscheiden; bei 180° bleibt die Temperatur bis zum völligen Erstarren stationär. Die annähernd dem Aequivalentverhältnifs $Pb_2Sn_{12}Bi$ entsprechende Legirung 4) bleibt bei dem allmäligen Erstarren homogen; die Legirung 12), welche dem Aequivalentverhältnifs Pb_2Sn_5 entspricht, schmilzt und erstarrt genau bei derselben Temperatur. [Dasselbe gilt nach der Tabelle auch für 11).] Dullo schliefst, dafs die nach Aequivalentverhältnissen zusammengesetzten Legirungen auch die praktisch brauchbarsten sind. Einfache Bezie-

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 780; f. 1863, 260. — (2) Aus Polytechn. Notizblatt 1865, 194 in Bull. soc. chim. [2] IV, 228. — (3) Aus Deutsche illustrirte Gewerbezeitung 1865, Nr. 21 in Chem. Centr. 1865, 831; Bull. soc. chim. [2] V, 44; Chem. News XIII, 122.

hungen zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt ergaben sich übrigens nicht (vgl. S. 236).

Antike Bronze.

A. H. Church (1) analysirte in England aufgefundene antike Bronze. I. und II. römische Bronzenadeln, 1864 in Southwark, III. und IV. celtische Armspangen, bei Aboyne gefunden :

	Cu	Sn	Zn	Pb	X *)	Summe
I.	84,27	2,36	14,70	—	—	101,33
II.	84,90	1,03	13,00	1,07	—	100,00
III.	86,49	6,76	1,44	4,41	0,90	100,00
IV.	88,19	3,64	9,13	—	—	100,96.

*) Verlust, Sauerstoff u. s. w.

Eine in den Knochenhöhlen von Perigord (Laugerie-Grotte, Dordogne) aufgefundene alte Bronze A., sowie die darauf befindliche 1/2 Millimeter dicke und leicht ablösbare Patina B. ergab bei Terreil's (2) Analyse :

	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	CaO	Cl	CO_2	Thon	HO	O (?)	Summe
A.	85,98	12,64	1,09	0,51	Spur	—	—	—	—	—	—	100,22
B.	57,27	8,40	1,02	0,46	1,61	0,18	5,35	4,25	9,86	4,40	7,25	100,00.

E. Kopp (3) hat die Legirungen zweier in einem gallischen Grabhügel bei Mackweiler (Elsafs) aufgefundenen Ringe mit folgendem Resultat analysirt (4) :

	Sn	Cu	Ag	Pb	Fe	Summe
I.	7,78	89,71	0,41	1,29	0,52	99,71
II.	13,31	84,76	0,40	1,80	Spur	100,27.

I. Ring von 173 MM. Durchmesser, mit der weifslichen Kruste 7 MM. dick, ohne dieselbe 4,25 MM.; das Metall ist dehnbar und röthlichgelb. II. Fragmente eines Rings von 60-70 MM. Durchmesser; das goldgelbe Metall ist mit einer dicken blauweifsen Kruste umgeben.

D. Forbes (5) analysirte das Metall einer etwa

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 215; Chem. Centr. 1866, 48. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 110; Compt. rend. LX, 177; J. pr. Chem. XCIV, 314. — (3) Compt. rend. LXI, 1068; Bull. soc. chim. [2] V, 99; Chem. Centr. 1866, 287. — (4) Ein in demselben Grabhügel aufgefundener schwarzer Ring von 98 MM. Durchmesser und 207 Grm. Gewicht bestand aus 41,5 pC. organischer z. Th. in Aether, z. Th. in Benzol löslicher, bituminöser und 58,5 pC. unorganischer thoniger Substanz. — (5) Chem. News XI, 1; Bull. soc. chim. [2] III, 129; Chem. Centr. 1865, 784.

1000 Kilogrm. schweren, in den Ruinen eines Tempels bei Sooltangunge, am Ganges, entdeckten sehr alten Buddha-Statue. Spec. Gew. = 8,29 bei 15° :

Cu	Fe	Ag	Au	Ni, Mn	As	S	X *)	Summe
91,502	7,591	0,021	0,005	Spur	0,079	0,510	0,292	100,000

*) Unlösliche Schlacken.

Messing.

Nach O. Haug (1) wird bei dem sogenannten Gelbbrennen des Messings (durch kurzes Eintauchen in starke Salpetersäure oder eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure) der oberflächlichen Schicht mehr Zink als Kupfer entzogen. Es enthielten 100 Th. Messingblech vor dem Gelbbrennen (A.), und 100 Th. des von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36 aufgenommenen Metallgemisches (B.) :

	Cu	Zn	
A.	68,6	31,3	Th.
B.	65,34	34,66	„

Der durch das Gelbbrennen erzeugte höhere Farbenton beruht daher auf einer relativen Vergröfserung des Kupfergehaltes der äufsersten Oberfläche.

V. Kletzinsky (2) erhielt durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Bruchmessing mit 1/2 Th. Wolframerz, 1/2 Th. schwarzem Flufs und wenig Cyankalium im Graphittiegel eine ungleichförmige und kaum geschmolzene Masse, welche durch nochmaliges Schmelzen mit 1 Th. Messing unter einer Decke von geröstetem Blutlaugensalz und Soda ein sehr hartes und zähes, in der Wärme gut streckbares Metall von heller Bronzefarbe und dem spec. Gew. 9 lieferte. Mangan, Eisen und Wolfram wurden in demselben nachgewiesen.

Antimonlegirungen.

Eine Th. Dunlevie und J. Jones (3) in England patentirte Legirung für Zapfenlager wird erhalten, indem man 4 Th. Kupfer, 16 Th. Zinn und wenig Antimon zu-

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 226; Chem. Centr. 1865, 671. — (2) In der S. 18 angeführten Schrift, 44. — (3) Aus Lond. Journal of arts, April 1865, 205 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 326.

sammenschmilzt und den erhaltenen Zain einer bereits geschmolzenen Mischung von 128 Th. Zink und 96 Th. Zinn zusetzt. — Zur Herstellung unoxydirbarer Fafshähne hat Vigouroux (1) die folgenden Legirungen angegeben, welche zu den drei gesonderten Güssen dienen. I. Für den Körper des Hahns; II. für den conischen Kern des Schlüssels; III. für die Hülle des conischen Kerns.

	Sn	Sb	Ni
I.	78,5	19,5	2,0
II.	80,7	17,5	1,8
III.	71,5	21,5	7,0.

Letternmetall.

Für drei Sorten von englischem Letternmetall (von welchen III. die im Handel aus England bezogene gewöhnliche gröfsere Schrift ist) fand F. Varrentrapp (2) die Zusammensetzung :

	Pb	Sb	Sn	Cu	Summe
I.	55,0	22,7	22,1	—	99,8
II.	61,3	18,8	20,2	—	100,3
III.	69,2	19,5	9,1	1,7	99,5

10 Th. Blei sind in Nr. I mit 8, in Nr. II mit 6,6 und in Nr. III mit 4,2 Th. Zinn und Antimon legirt, während das wohlfeilere deutsche Letternmetall auf 10 Th. Blei selten mehr als 2 Th. Antimon enthält, häufig aber weniger; die englischen Lettern sind daher härter und geben einen schärferen Druck. Das gewöhnliche deutsche Metall (5 Th. Blei und 1 Th. Antimon) läfst sich erheblich verbessern, wenn man je 30 Th. desselben im geschmolzenen Zustand 1 Th. einer Legirung zusetzt, die durch starkes Erhitzen von 2 Th. Zinn in einem Tiegel unter Kohlenpulver, Zusatz von 1 Th. Kupfer in Schnitzeln, dann von 5 Th. Blei und zuletzt von 2 Th. Antimon und schliefsliches Einschmelzen erhalten wird. Giefsen der Lettern

(1) Aus Armengaud's Génie industriel, October 1865, 230 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 242. — (2) Aus Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1864, 12 in Dingl. pol. J. CLXXV, 38.

mit möglichst abgekühltem Metall ist übrigens Hauptbedingung für ihre Härte und Dichte. — Hartblei erhält V. Kletsinsky (1) durch Zusammenschmelzen von 8 Aeq. Blei (5 Th.) mit 1 Aeq. Schwefelantimon (1 Th.) und Zusatz dieses aus $3 PbS + SbPb_3$ bestehenden Regulus zu Weichblei in beliebigen Verhältnissen. — Als Schlagloth für Hartlöthungen empfiehlt Derselbe (2), 4 Th. Zinn und 6 Th. Wismuth zusammenzuschmelzen und der flüssigen Legirung zuerst 18 Th. Zink und dann 72 Th. Kupfer zuzusetzen; die rein geschmolzene Masse wird durch Eingiefsen in Wasser granulirt.

Legirungen von Mangan mit Eisen oder Kupfer werden nach O. E. Prieger (3) in folgender Weise erhalten. 1) *Eisenmangan*. Eine Mischung von gepulvertem trockenem Braunstein (oder Braunsteinausschlag) mit der zur Reduction erforderlichen Menge von Holzkohlenpulver und dem nach der beabsichtigten Zusammensetzung der Legirung berechneten Quantum von Roheisen, Stabeisen oder Stahl im feinzertheilten Zustande wird in einem Graphittiegel, mit einem Flufsmittel bedeckt, einer mehrstündigen Weifsglühhitze ausgesetzt. Das Eisenmangan findet sich hierauf am Boden des Tiegels als zusammengeschmolzener, mit einer grünlichen Schlacke bedeckter homogener Regulus von stahlgrauer bis silberweifser Farbe. Es ist härter als Quarz und der härteste Stahl, ziemlich spröde und sehr politurfähig; es schmilzt bei Rothglühhitze und füllt die Formen gut aus. An der Luft oxydirt es sich nicht, im Wasser nur oberflächlich. Prieger empfiehlt diese Legirungen als Zusatz zu Eisen oder Stahl, denen sich auf diesem Wege ein beliebiger Mangangehalt geben läfst und deren Härte und Festigkeit dadurch, ohne Beeinträch-

Manganlegirungen.

(1) In der S. 18 angeführten Schrift, 44. — (2) Ebendaselbst. — (3) Aus Armengaud's Génie industriel, April 1865, 218 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 308; Chem. Centr. 1865, 791; Bull. soc. chim. [2] IV, 408; Chem. News XIII, 12.

Manganlegirungen. tigung ihrer übrigen Eigenschaften, erhöht wird. Insbesondere erhält der Stahl neben gröfserer Härte auch gröfsere Schweifsbarkeit. Von den verschiedenen Eisenmanganlegirungen fand Prieger zu dem genannten Zweck die nach den Formeln Mn_2Fe und Mn_4Fe zusammengesetzten, welche im Innern des Regulus auf dem Bruch deutlich krystallinische, am Rande körnige Structur zeigen, am geeignetsten. 2) *Kupfermangan* wird in gleicher Weise durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Kohle und feinzertheiltem Kupfer erhalten. Es ist leicht schmelzbar, fest und sehr dehnbar und besitzt gröfsere Härte und Zähigkeit als Bronze. Die Zink- und Zinnzinklegirungen des Kupfermangans haben ähnliche Eigenschaften und kommen in Farbe und Glanz dem Silber nahe.

Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen. Metallene Gegenstände lassen sich nach Röfsler (1) durch Bestreichen mit einer Lösung von Kaliumsilbercyanid *und* mit feiner oxydfreier Zinkfeile dauerhaft versilbern (2).

Zum Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks empfiehlt R. Böttger (3) statt des früher beschriebenen Verfahrens (4) eine Lösung von Platinchlorid (1 Th. trockenes Platinchlorid, 1 Th. arabisches Gummi und 12 Th. Wasser). Mit dieser Lösung mittelst eines Gänsekiels auf einem blanken Zinkblech ausgeführte Schriftzüge treten sogleich mit sammetschwarzer Farbe hervor. Uebergiefst man das Zink mit Wasser, bevor die Schrift getrocknet ist, und legt

(1) Dingl. pol. J. CLXXVII, 394. — (2) Um Guttapercha- und andere galvanoplastisch zu copirende Abdrücke leitend zu machen, giebt L. Berlandt (Arch. Pharm. [2] CXXI, 54; Zeitschr. Chem. 1865, 536; Chem. Centr. 1865, 783) denselben durch öfter wiederholtes abwechselndes Befeuchten mit einer Lösung von salpeters. Silber (1 Th. in 4 Th. Wasser) und mit einer solchen von schwefels. Eisenoxydul (1 Th. in 8 Th. Wasser) einen Ueberzug von Silber. — (3) J. pr. Chem. XCIV, 440; Chem. Centr. 1865, 814; Dingl. pol. J. CLXXVI, 307. — (4) Jahresber. f. 1858, 182.

man es zuerst wenige Augenblicke in eine Lösung von Kaliumgoldcyanür und dann in verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure vom spec. Gew. 1,2 und 16 Th. Wasser), so blättert sich besonders beim Ueberfahren mit einem Pinsel die Goldschicht von den unbeschriebenen Stellen ab, während dieselbe auf dem Platinschwarz haftet. Durch längere Behandlung mit der Säure treten die vergoldeten Schriftzüge erhaben hervor. — Nach Dullo (1) läfst sich metallisches Kupfer durch kurzes Eintauchen in eine weingeistige und durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure geklärte Lösung von Antimonchlorür (1 Th. in 18 Th. Weingeist) mit einem glänzenden, dichten und haltbaren Ueberzug von Antimon versehen. — Otte (2) beschrieb ein Verfahren, um Eisendraht mit Kupfer, Zinn oder Messing zu überziehen. Die zum Ausziehen bestimmten Stäbe werden zuerst durch Einlegen mit Zinkplatten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser verzinkt; zum Verkupfern dieser galvanisirten Stäbe dient eine Lösung von Kupfervitriol; zum Ueberziehen mit Messing eine Lösung von 1 Th. Kupfervitriol und $^{3}/_{4}$ Th. Zinnsalz; zum Verzinnen eine Lösung von 2 Th. Weinsäure, 2 Th. Zinnsalz und 3 Th. Soda in 100 Th. Wasser, in welche die Stäbe mit Zinkplatten verbunden eingelegt werden. — Lunge (3) und G. Bedson (4) beschrieben die Verzinkung des Eisens. Ueberziehen metallischer Gegenstände mit anderen Metallen.

F. Crace Calvert und R. Johnson (5) haben die Einwirkung des Meerwassers auf verschiedene Metalle und Legirungen untersucht. Aus einer ersten Versuchsreihe, Verhalten einiger Metalle zu Seewasser.

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 78; Chem. Centr. 1865, 868; Chem. News XI, 300. Eine mit Salzsäure stark angesäuerte weingeistige Lösung von Antimonchlorür eignet sich nach Dullo (Chem. Centr. 1866, 671) auch, um Zinkstatüen einen dauerhaften schwarzen Anstrich zu ertheilen. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 294; Chem. Centr. 1865, 1069. — (3) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1865, Nr. 12 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 150. — (4) Aus Annales télégraphiques 1865, 445 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 209. — (5) Chem. News XI, 171; Chem. Centr. 1866, 48.

Verhalten einiger Metalle zu Seewasser.

in welcher gut gereinigte, 20 Quadratcentimeter grofse Stücke der Metalle mit einem nicht angegebenen Volum Meerwasser in Glasgefäfsen 1 Monat in Berührung blieben, berechnen Sie die Gewichtsmengen, welche Stücke von 1 Quadratmeter an 100 Liter Meerwasser in derselben Zeit abgeben:

für	Stahl	Eisen	Kupfer	Zink	Verzinktes Eisen	Zinn	Blei
Gewichtsverlust in Grammen	29,16	27,37	12,96	5,66	1,12	1,45	Spuren.

Bei Wiederholung des Versuchs mit 40 Quadratcentimeter grofsen Stücken, die während eines Monats beständig in die See eingetaucht blieben, betrug:

für	Stahl	Eisen	Kupfer	Zink	Verzinktes Eisen	Blei
der Gewichtsverlust in Grammen . .	105,31	99,30	29,72	34,34	14,42	25,69

Die hier ersichtliche viel intensivere Wirkung leiten Calvert und Johnson von dem mechanischen Angriff der Brandung und des Sandes ab, deren Spuren besonders am Blei sichtbar waren. Die folgenden Messingsorten verloren ferner bei einmonatlichem Eintauchen in 200 Liter Meerwasser für 1 Quadratmeter Oberfläche:

	Procentische Zusammensetzung des Messings				Gewicht der gelösten Metalle in Grammen				
	Cu	Zn	Pb, Fe	Sn	Fe	Cu	Zn	Sn	Summe
1)	50	50	—	—	—	1,110	10,537	—	11,647
2)	66	32,5	1,5	—	0,579	3,667	3,324	—	7,570
3)	70	29,2	0,8	—	0,438	4,226	2,721	—	7,385
4)	62	37	1,0	—	0,501	2,697	3,493	—	6,691
5)	50	48	—	2	—	7,040	3,477	0,365	10,882

Von 1 Quadratmeter Blei lösten sich bei achtwöchentlicher Berührung mit 200 Litern:

			Grm.
Manchester Trinkwasser	2,094 Grm.	Lufthaltendem dest. Wasser	110,003
Brunnenwasser . . .	1,477 „	Luftfreiem „ „	1,829
		Meerwasser „ „	0,036

Für eiserne Seeschiffe empfiehlt sich nach allem diesem die Anwendung von verzinktem statt des reinen Eisens; zweckmäfsiger noch wäre als Beschlag eine Legirung von

gleicher Unangreifbarkeit wie Blei, aber von gröfserer Härte (1).

Nach einer vorliegenden Mittheilung (2) erhält Archereau Sauerstoff in grofsem Mafsstabe zur technischen Verwendung durch Erhitzen eines feinpulverigen Gemenges von Gyps und Sand in einem besonderen Ofen. Der gröfste Theil der durch Zersetzung der Schwefelsäure entstehenden schwefligen Säure soll durch Abkühlung unter einem Druck von drei Atmosphären verdichtet und der Rest durch Kalkmilch absorbirt werden. Metalloïde, Säuren, Alkalien, Salze. Sauerstoff.

Minary und Soudry (3) haben einen Apparat zur Destillation des Phosphors in kleinem Mafsstabe aus einer Mischung von phosphors. Eisenoxyd und ausgeglühten Coaks beschrieben, über die Ausbeute aber nichts angegeben. Phosphor.

Lunge (4) machte Mittheilung über die Verarbeitung des Kelps zur Gewinnung von Jod in Schottland. Jod.

Um Kieselfluorwasserstoffsäure in grofsem Mafsstabe darzustellen, erhitzt R. A. Broomann (5) trockene Blöcke, welche 11 Aeq. Kieselsäure, 18 Aeq. Fluorcalcium, 30 Aeq. Kohle und die nöthige Menge Thon enthalten, in einer Retorte oder in einem Schachtofen zum Schmelzen und leitet das entwickelte Fluorsilicium in Wasser. Kieselfluorwasserstoff.

(1) Nach Guibert (Bull. soc. chim. [2] IV, 158) schützt ein Anstrich mit einem aus Harz, Pech, Terpentinöl, Schwefelkupfer und gepulvertem Antimonmetall zusammengesetzten Firnifs sowohl das Holz der Seeschiffe vor Wurmstich, als die eingetauchten Metalltheile vor dem Ansetzen der Mollusken und das Eisen vor Rost. — (2) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1865, Nr. 19 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 57; Chem. Centr. 1865, 999. — (3) Aus Mining and Smelting Magazine in Chem. News XI, 174. — (4) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1864, Nr. 25 in Dingl. pol. J. CLXXV, 148. — (5) Aus London Journal of arts, Juli 1865, 16 in Chem. Centr. 1865, 942.

Schwefelsäure. H. Röfsler (1) berichtete über verbesserte Apparate (Platinschale mit bleiernem Helm) zum Concentriren der Schwefelsäure.

Kali. Maumené und Rogelet (2) haben den Salzgehalt des Schweifses der Schafwolle einer genaueren Untersuchung unterworfen. 100 Th. der rohen aber staubfreien Wolle enthalten im Durchschnitt: Wolle 46 Th., Fette 10 Th., lösliche unorganische und organische Salze (bei 100° getrocknet) 22 Th., Feuchtigkeit 22 Th. Der wässerige Auszug der Wolle reagirt neutral und enthält kein kohlens. Alkali [alkalische Reaction wird nur dann beobachtet, wenn sich in Folge einer Gährung kohlens. Ammoniak gebildet hat (3)]; die durch Eindampfen erhaltenen löslichen Salze, welche Maumené und Rogelet als „Suintate brut" bezeichnen und von welchen ein Vliefs (durchschnittlich 5 Kilogrm. wiegend) im Maximum 1 Kilogrm., im Minimum 0,5 Kilogrm. liefert, hinterlassen nach dem Glühen nahezu 50 pC. ihres Gewichtes einer Salzmasse von der Zusammensetzung KO, CO_2 86,78 pC.; KCl 6,18 pC.; KO, SO_3 2,83 pC.; SiO_3, Al_2O_3, KO, PO_5, CaO, MgO, Fe_2O_3, Mn_2O_3, CuO 4,21 pC.; Summe 100. Natron ist darin nicht enthalten; Schwefelsäure findet sich in dem frischen Auszug nur spurweise und entsteht erst durch die Verbrennung. — Der Schweifs der Schafwolle bietet daher eine reichliche Quelle von Kali; die Wolle der 50 Millionen Schafe Frankreichs könnte 19 Millionen Kilogrm. des kohlens. Salzes liefern. Maumené und Rogelet gewinnen dasselbe im grofsen Mafsstabe durch Auslaugen der rohen Wolle in Fässern, Eindampfen des klaren Auszugs und Calciniren des Salzrückstandes, wozu die organische Substanz das nöthige Brennmaterial liefert, und wobei kohlens. Ammoniak sublimirt. Die gefrittete Masse wird in bekannter Weise gereinigt.

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 84, 164. — (2) Bull. soc. chim. [2] IV, 472. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 718.

Nach einer Beobachtung von E. Kopp, welche R. Wagner (1) mittheilt, entsteht bei der Verwandlung des schwefels. Kali's in kohlens. nach Leblanc's Verfahren eine verhältnifsmäfsig grofse Menge von Cyan- und Schwefelcyankalium. Kohlens. Kali.

Zur Darstellung des salpeters. Kali's mittelst kohlens. Kali und salpeters. Natron empfiehlt Gräger (2), um die Beimischung von kohlens. Natron zu vermeiden, das kohlens. Kali durch Kalk in Aetzkali zu verwandeln, die nach dem Kaligehalt der Lauge berechnete Menge von salpeters. Natron zuzusetzen und die Lösung bis zu einer Dichte von 40° Baumé zu verdampfen. Durch Umrühren während des Erkaltens wird das Salz in Form eines Krystallbreies erhalten, der geprefst und gewaschen wird; die Mutterlaugen liefern durch Verdampfen, so lange sich nicht erhebliche Mengen von kohlens. Natron gebildet haben, eine neue Ausbeute an reinem Salz. Zuletzt sollen dieselben abermals caustisch gemacht und zur Verseifung von Harz, Palmöl oder Oelsäure benutzt werden, wo das noch vorhandene salpeters. Kali in der Unterlauge zurückbleibt. Salpeters. Kali.

L. Joulin (3) machte ausführliche Mittheilung über die Salzlager zu Stafsfurth und ihre Ausbeutung.

R. Wagner (4) hatte für die Darstellung des kohlens. Natrons die Einwirkung des doppelt-kohlens. Baryts auf schwefels. Natron vorgeschlagen. Brunner (5) empfiehlt jetzt die technische Prüfung dieses Verfahrens mit der Modification, den gepulverten kohlens. Baryt der Lösung des schwefels. Natrons zuzusetzen und Kohlensäure in die Mischung einzuleiten. Bei Versuchen in kleinem Soda.

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 132; Chem. Centr. 1865, 734; Bull. soc. chim. [2] III, 463. — (2) Aus polytechn. Centralblatt 1865, 745 in Chem. Centr. 1865, 797; aus Böttger's polytechnischem Notizblatt 1865, 185 in Bull. soc. chim. [2] IV, 227. — (3) Bull. soc. chim. [2] III, 328, 401; IV, 329. — (4) Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie f. 1857, 104. — (5) Dingl. pol. J. CLXXVI, 127; Chem. Centr. 1865, 571.

Soda. Maſsstabe erwiesen sich 2 Th. gefällter oder 4 Th. geschlämmter natürlicher kohlens. Baryt auf 1 Th. (wasserfreies) schwefels. Natron in 30 Th. Wasser ausreichend. Der etwa gelöste doppelt-kohlens. Baryt wird durch das Verdampfen zersetzt. Der erhaltene schwefels. Baryt wird verwerthet, indem man ihn mit 1/5 Kohlenpulver und 1/20 Harz gemengt eine Stunde glüht und aus der heiſsen Lösung des Schwefelbaryums durch Kohlensäure wieder kohlens. Baryt fällt.

E. Kopp (1) fand in dem sorgfältig ausgewaschenen Rückstand der rohen Soda von Dieuze :

Na	Ca	Mg	Fe	S	C *)	CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Sand	HO	X **)
1,7	25,6	0,4	1,7	12,0	1,8	6,0	3,3	0,8	2,0	36,7	8,0

*) und Coaks. — **) Sauerstoff, Chlor, gebundenes Wasser und Verlust.

Er berechnet daraus die Zusammensetzung :

NaS	FeS	CaS	CaO	CaO, CO_2	CaO, SiO_3	Al_2O_3, MgO
2,88	2,67	22,16	8,59	13,64	5,68	1,47

C und Coaks	Chlor, chemisch gebund. Wasser	Feuchtigkeit
1,80	2,42	36,7

und macht darauf aufmerksam, daſs die Mengen des Schwefelcalciums und des Kalks, seien sie nun als Oxysulfuret oder als Gemenge vorhanden, allerdings der von Dumas aufgestellten Formel 2 CaS, CaO entsprechen. — Scheurer-Kestner (2) erinnert dagegen, daſs die empirische Formel der Sodarückstände von dem angewandten Verhältniſs der Rohmaterialien abhängig ist und in den verschiedenen Fabriken zwischen den Extremen CaS und 2 CaS, CaO schwankt. 25,4 Th. reines schwefels. Natron und 22,8 Th. kohlens. Kalk geben bei sorgfältiger Verarbeitung eine sehr reine Soda und einen Rückstand mit dem Verhältniſs CaO : 4 CaS. — E. Kopp (3) ist durch diese Angaben zu einigen Versuchen veranlaſst worden, welche zeigten, daſs der in den Sodarückständen enthal-

(1) Compt. rend. LXI, 560; Dingl. pol. J. CLXXX, 48. — (2) Compt. rend. LXI, 640; Dingl. pol. J. CLXXX, 50; Chem. Centr. 1865, 1148. — (3) Compt. rend. LXI, 796; J. pharm. [4] III, 40; Dingl. pol. J. CLXXX, 136.

Soda.

tene Kalk und das Schwefelcalcium sich nicht wie freies Kalkhydrat und freies Schwefelcalcium verhalten. Bei der Behandlung einer Lösung von kohlens. Natron mit Kalkhydrat und einer eben so viel Kalk enthaltenden Menge von Sodarückstand verhielten sich die gebildeten Quantitäten von Aetznatron wie 39,3 bis 49,3 : 5,3. Die Mengen von Schwefelnatrium, welche aus kohlens. Natron durch reines Schwefelcalcium und durch ein entsprechendes Gewicht des Sodarückstandes gebildet wurden, verhielten sich wie 1,64 : 0,25. Neutrales Manganchlorür wurde durch Kalkhydrat völlig, durch die äquivalente Menge des Sodarückstandes nur unerheblich gefällt. Da eine Mischung von 2 Aeq. Schwefelcalcium und 1 Aeq. Kalkhydrat sich eben so wie Sodarückstand verhält, so folgert Kopp, dafs beide Substanzen sich im feuchten Zustande verbinden und dafs daher die ausgelaugten Rückstände diese Verbindung enthalten. Das von Scheurer-Kestner für die Sodabereitung angegebene Verhältnifs (S. 778) ist nach Kopp zwar anwendbar, aber für die Fabrikation keineswegs zweckmäfsig.

E. Kopp (1) hat ferner über die ökonomische Verwendung der Sodarückstände eingehende und wichtige Mittheilungen gemacht, von welchen wir hier nur die wesentlichsten Gesichtspunkte hervorheben. Zunächst empfiehlt sich für die Verarbeitung dieser Rückstände die Zerlegung durch die bei der Chlorkalkbereitung erhaltene Manganlösung, sofern dieselbe aus der Salzsäure stammt, welche das Kochsalz in den Sodafabriken liefert. Man versetzt diese geklärte, in grofsen Bassins enthaltene Flüssigkeit, welche neben einer Reihe von Chloriden (vorwiegend Manganchlorür, -chlorid und Eisenchlorid) freie Salzsäure und Chlor enthält, zuerst nur so lange mit zer-

(1) Ann. ch. phys. [4] VII, 5, 68; Bull. soc. chim. [2] IV, 385, 440; im Ausz. Chem. News XII, 264, 290; XIII, 27, 40, 111, 140; theilweise auch in den S. 778 angeführten Mittheilungen.

Soda. kleinertem frischem Sodarückstand, bis dieselbe entfärbt ist und Schwefelwasserstoff zu entwickeln beginnt (das freie Chlor ist alsdann gebunden, Eisenchlorid und Manganchlorid sind reducirt), trennt nach etwa 6stündiger Ruhe die klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit von dem alsdann vollständig abgeschiedenen Schwefel und trocknet den letzteren nach genügendem Waschen in besonderen Räumen. 10000 Liter Chlorrückstände liefern durchschnittlich 36 Kilogrm. reinen Schwefel. Die abgezogene noch saure Lauge, aus welcher bei Anwendung von barythaltigem Braunstein zuweilen Chlorbaryum auskrystallisirt, wird in grofsen, mit hydraulischem Verschlufs und Ableitungsröhren versehenen Fässern unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf mit zerriebenem Sodarückstand übersättigt, und das entwickelte Gas, welches aus etwa 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Schwefelwasserstoff besteht, zur Absorption der ersteren zuerst über feuchten Sodarückstand und hierauf zur besseren Regulirung der späteren Verbrennung in ein Gasometer geleitet, das eine Lösung von Calciumpolysulfuret als Sperrflüssigkeit enthält. Die zurückbleibende Flüssigkeit kann weggegossen werden, da sie neutral und für die Vegetation unschädlich ist; einige mögliche Verwendungen derselben hat Kopp angedeutet. Das Schwefelwasserstoffgas wird nun entweder zum Zweck der Darstellung schwefligs. oder unterschwefligs. Salze zu schwefliger Säure verbrannt (zur Schwefelsäurefabrikation ist dasselbe wegen der erforderlichen grofsen Menge von Luft nicht geeignet), oder durch unvollständige Verbrennung (mit dem $2^1/_2$fachen Volum Luft) zersetzt, wobei die $^{19}/_{20}$ seines Schwefelgehaltes abgeschieden werden (1). Besondere Versuche von

(1) Nach R. Wagner (Dingl. pol. J. CLXXVI, 135) ist in England die Zersetzung des als Nebenproduct erhaltenen Schwefelwasserstoffs durch schweflige Säure gebräuchlich. 50 bis 60 pC. des Schwefels werden als solcher, der Rest als Pentathionsäure erhalten, die durch Kochen mit Natronlauge unterschwefligs. Natron liefert.

Kopp ergaben, dafs Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft nur wenig explosiv sind und die Verbrennung daher in einem mit Sicherheitsventilen versehenen Apparat niemals gefährlich ist. — Da für je 1 Aeq. Salzsäure, welche aus dem Chlornatrium erhalten und zur Chlorentwickelung benutzt wird, in dem Sodarückstand gewöhnlich 3 Aeq. Kalk enthalten sind, so reichen die Chlorrückstände auch nur für etwa den dritten Theil dieser Sodarückstände aus. Für den bleibenden Antheil ist folgendes Verfahren zweckmäfsig. Die Rückstände werden auf einem ebenen Raum, der eine Unterlage von Thon hat und mit einer gleichfalls mit Thon ausgeschlagenen Grube umzogen ist, aufgeschichtet und zum Zweck des leichtern Luftzutritts durch eingelegte Ziegelsteine und Coakrückstände Kanäle in der Masse ausgespart. Bei rascher Oxydation, wie sie zuweilen unter bis zum Erglühen gehender Erhitzung und unter Entwickelung von schwefliger Säure eintritt, geht diese Masse in ein hauptsächlich aus schwefels. und kohlens. Kalk bestehendes Gemenge über, das einen werthvollen Dünger bildet. Bei der gewöhnlichen langsamen Oxydation und unter dem Einflufs der atmosphärischen Feuchtigkeit bleiben dagegen kohlens. und schwefels. Kalk, basisch-schwefels. Eisenoxyd und unterschwefligs. Kalk nebst anderen Substanzen zurück, während eine rothgelbe Lösung von Mehrfach-Schwefelcalcium und -natrium abfliefst. Entweder läfst man diese Flüssigkeit sich in flachen Gruben oxydiren, sammelt den abgeschiedenen Schwefel und stellt aus der Lösung durch Fällung mit schwefels. Natron unterschwefligs. Natron dar; oder man benutzt dieselbe zur Absorption der schwefligen Säure (welche die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs liefert), also direct zur Gewinnung von unterschwefligs. Salz. Ein Liter einer solchen im Sommer 1865 zu Dieuze erhaltenen Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,107 gab mit Manganchlorür gefällt 120 Grm. Niederschlag, in 100 Th. 42,2 Th. Mangan, 24,5 Th. gebundenen und 33,3 Th. freien Schwefel ent- Soda.

haltend. Ein Cubikmeter derselben lieferte bei der Fällung mit Chlorrückstand nahezu 40 Kilogrm. Schwefel. — Bezüglich der Gleichungen, welche Kopp für die einzelnen Phasen des Oxydationsprocesses aufstellt und bezüglich der für den Fabrikbetrieb geeigneten Apparate, welche Er ausführlich bespricht und zum Theil durch Zeichnungen verdeutlicht, verweisen wir auf die Abhandlung.

Thonerde. Die durch Kohlensäure aus einer Lösung von Thonerde in Natronlauge gefällte Thonerde ist in Folge eines nicht wegzuwaschenden Gehaltes an kohlens. Natron in Essigsäure unlöslich; sie wird aber, wie R. Wagner (1) gefunden hat, durch mehrtägige Digestion mit einer Lösung von Chloraluminium, oder von freie Essigsäure enthaltender essigs. Thonerde löslich. Durch Salzsäure gefällte Thonerde löst sich in Essigsäure leicht.

Chromsalze. Nach F. O. Ward (2) findet die Aufschliefsung des Chromeisens durch Kalk oder salpeters. Alkalien bei Gegenwart von bestimmten, durch vorläufige Versuche festzustellenden Mengen von Flufsspath leichter und in niedrigerer Temperatur statt. Die Anwendung dieses Hülfsmittels wurde Ward in England patentirt.

Quecksilberchlorid. R. Wagner (3) empfiehlt für die Darstellung des Quecksilberchlorides in grofsem Mafsstabe, entweder basisch-schwefels. Quecksilberoxyd (Mineralturpith) durch Salz-

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 184; Chem. Centr. 1865, 640; Bull. soc. chim. [2] III, 463. — H. Sainte-Claire Deville hat (Compt. rend. LX, 1330; Bull. soc. chim. [2] IV, 64; Instit. 1865, 221; J. pr. Chem. XCV, 448) über die Ausdehnung berichtet, welche die Verarbeitung des Bauxits (Jahresber. f. 1861, 980) zur Darstellung von Aluminiumverbindungen bereits erhalten hat. — (2) Aus Mechanic's Magazine 1865, 282 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 289; Chem. Centr. 1865, 878. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVI, 185; Chem. Centr. 1865, 639; Bull. soc. chim. [2] III, 464; J pharm. [4] II, 171. Die bei der Darstellung des schwefels. Quecksilberoxydes freiwerdende schweflige Säure empfiehlt Wagner zur Fällung des Calomels nach Wöhler's Verfahren aus einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid zu verwenden.

säure in der Wärme zu zersetzen, wobei sich Quecksilberchlorid abscheidet und die Schwefelsäure in Lösung geht; (die saure Flüssigkeit liefert durch Verdampfen wieder eine quecksilberoxydhaltige und zum Auflösen von Quecksilber geeignete Schwefelsäure) oder das durch Fällung des salpeters. Salzes mit Aetznatron erhaltene gelbe Quecksilberoxyd mit Chlormagnesium (der Mutterlauge von der Verarbeitung des Carnallits) zu digeriren, wobei Wagner den Verlauf der Zersetzung als der Gleichung $HgO + MgCl = HgCl + MgO$ entsprechend voraussetzt. Wo ein Chlorkaliumgehalt des Aetzsublimates unwesentlich ist, kann auch die Lösung des Carnallits direct mit HgO gesättigt werden. Nach der Trennung der gefällten Magnesia liefert die Flüssigkeit durch Verdampfen das Salz $KCl, 2 HgCl + 2 HO$. Wagner macht darauf aufmerksam, dafs dieses Salz ebensogut wie reines Quecksilberoxyd zur Darstellung von Rosanilinsalzen verwendbar ist. Quecksilberchlorid.

Um Entzündungen des Schiefspulvers beim Transport und der Aufbewahrung zu verhüten, empfiehlt Gale (1), dasselbe mit seinem vierfachen Gewicht fein gepulverten Glases innig zu mischen und zum Gebrauch durch Absieben wieder von demselben zu trennen. — Uchatius (2) beschrieb eine artilleristische Pulverprobe zur Bestimmung der treibenden und brechenden Kraft. Schiefspulver und Verwandtes.

Darapsky (3) hat weitere Mittheilungen über Zündsätze gemacht. Eine Mischung von 5 Th. vollkommen

(1) Aus Moniteur scientifique Nr. 208, 764 in Bull. soc. chim. [2] IV, 297. — (2) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 6. — (3) Dingl. pol. J. CLXXV, 357.

Schiefspulver und Verwandtes. reinem und namentlich schwefelsäurefreiem chlors. Kali und 4 Th. Schwefelantimon (entsprechend der Zersetzungsgleichung $3(KO, ClO_5) + 2\,SbS_3 = 3\,KCl + 2\,SbO_3 + 6\,SO_2$), oder auch von gleichen Theilen erwies sich leicht entzündlich, für alle Geschütze brauchbar, die Waffen nicht angreifend und vollkommen haltbar (1). Derselbe berichtete ferner (2) über Pyropapier (durch Nitriren von ungeleimtem Papier zu erhalten) und gelbes Schiefspulver (nitrirte Holzfaser). Sogenanntes weifses Schiefs- und Sprengpulver (mit sauerstoffreichen Salzen imprägnirte nitrirte Holzfaser) erhält E. Schultze (3) in folgender Weise. Das mechanisch fein gekörnte Holz wird durch zweimaliges Auskochen mit Wasser, das eine kleine Menge kohlens. Natron enthält, von Säuren und löslichen Substanzen befreit, in einem Strom fliefsenden Wassers gewaschen, getrocknet, 15 Minuten einem Dampfstrom ausgesetzt, um Eiweifsstoffe abzuscheiden und wieder ausgewaschen. Es wird sodann durch Chlor gebleicht, zuerst mit kaltem, dann mit siedend heifsem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Nitrirung werden 6 Th. dieses Holzpulvers in 100 Th. einer Mischung von 40 Th. Salpetersäure von 1,40 bis 1,50 spec. Gew. und 100 Th. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. gebracht, unter guter Abkühlung einige Stunden mit demselben in Berührung gelassen und nach abermaligem sorgfältigem Auswaschen, z. Th. mit sodahaltigem Wasser, getrocknet. 100 Th. der nitrirten Holzkörner werden zuletzt in eine Lösung von 22,5 Th. Kalisalpeter und 7,5 Th. salpeters. Baryt in 220 Th. Wasser von 44°, oder auch nur in einer Lösung von 26 Th. Salpeter in 220 Th. Wasser von 20° eingerührt und das fertige Pulver schliefslich bei 32° bis 44° getrocknet.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 793. — (2) Dingl. pol. J. CLXXV, 451. — (3) Dingl. pol. J. CLXXV, 453; vgl. auch CLXXIV, 328 und CLXXVI, 165; Chem. Centr. 1865, 703.

Melsens (1) hat die Abweichungen erörtert, welche in den Angaben von v. Lenk (2) und jenen von Pelouze und Maurey (3) über Schiefsbaumwolle vorliegen, und, wie Er aus eigenen Versuchen schliefst, hauptsächlich in dem zur Entfernung der überschüssigen Säure angewandten mechanischen Verfahren ihren Grund haben. Wird die mit Säuren imprägnirte Baumwolle geprefst, wie diefs von Pelouze und Maurey geschah, so läfst sie sich nicht mehr vollständig auswaschen. Melsens vermuthet ferner, dafs die Schiefsbaumwolle der französischen Chemiker noch kleine Mengen weniger nitrirter Verbindungen enthielt, welche explosiver sind und der freiwilligen Zersetzung leichter unterliegen, und dafs daher die von Pelouze behauptete Unrichtigkeit der von Redtenbacher, Schrötter und Schneider (4) aufgestellten Formel nicht nachgewiesen ist; das Gewicht der Ausbeute bei der Darstellung kann nach Ihm für die Formel kein Kriterium liefern. Melsens empfiehlt, die nitrirte Baumwolle zuletzt mit Wasser auszuwaschen, dem etwas Ammoniak oder besser caustisches Natron zugesetzt wurde, wodurch zugleich der Fettgehalt der Baumwolle und die secundären Producte hinweggenommen werden. Die getrocknete Baumwolle bleibt dann mit einer kleinen Menge von kohlens. oder doppelt-kohlens. Natron imprägnirt, welches günstiger wirkt, als das von Lenk empfohlene kiesels. Natron. So bereitete Schiefsbaumwolle fand Melsens nach mehr als 15jähriger Aufbewahrung, zum Theil im Sonnenlichte, noch unverändert. Eine Probe derselben, die etwa einen Monat im Wasserbad geblieben war, explodirte, als sie vorsichtig stärker erhitzt wurde, erst bei

Schiefsbaumwolle.

(1) Bull. soc. chim. [2] III, 34; Instit. 1865, 298. — (2) Jahresber. f. 1864, 796. Eine Beschreibung des v. Lenk'schen Verfahrens, wie es in Amerika patentirt wurde, findet sich in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 145; Chem. Centr. 1865, 570. — (3) Jahresber. f. 1864, 798. — (4) Ebendaselbst.

Schiefsbaumwolle. 180°. Für die gute Conservirung ist übrigens der vollkommen trockene Zustand eine wesentliche Bedingung. Mit doppelt-kohlens. Natron imprägnirte sorgfältig getrocknete Schiefsbaumwolle veränderte blaues Lackmuspapier bei einmonatlichem Erhitzen im Wasserbad nicht; nach Zusatz eines Tropfens Wasser röthete sich das Papier in wenigen Minuten. Wenn demnach die Schiefsbaumwolle auch nicht für absolut unveränderlich gelten kann, so scheinen doch die von Pelouze und Maurey und Anderen beobachteten Zersetzungserscheinungen, sowie die öfteren Fälle freiwilliger Entzündung auf einer mangelhaften Darstellungsweise zu beruhen. Gleichwohl hält auch Melsens das Pyroxylin für unzulässig als Ersatzmittel des Schiefspulvers und zwar wegen seiner leichten Entzündlichkeit durch schwache Stöfse.

Nitroglycerin. A. Nobel machte Mittheilung über die Vorsichtsmafsregeln bei der Handhabung (1) des Nitroglycerins, über dessen Anwendung zum Sprengen (2) und dessen Wirkungen (3).

Mörtel, Thon, Glas. Mörtel. W. Wallace (4) hat folgende, durch Clarke im Orient gesammelte antike Mörtel untersucht.

I. Phönicischer Mörtel, a) von der Ruine eines Tempels auf Larnaca bei Cypern, mit grobem Sand und Kies, aufserordentlich hart; b) Cement, womit Wasserleitungsröhren bei Larnaca, zehn Fufs unter der Oberfläche des Bodens liegend, verkittet waren; mit Bitumen überstrichen, rein weifs, sehr hart. — II. Griechischer Mörtel, a) von der Rednerbühne (Pnyx) zu Athen, dem Wetter ausgesetzt, graulichweifs,

(1) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 469. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 349. — (3) Compt. rend. LXI, 122; Dingl. pol. J. CLXXVII, 483; vgl. ferner daselbst CLXXVII, 167, 168, 478; CLXXVIII, 411. — (4) Chem. News XI, 185; Dingl. pol. J. CLXXVII, 372; Chem. Centr. 1865, 939; Bull. soc. chim. [2] V, 398.

sehr hart; b) aus dem Inneren eines alten Tempels auf dem Pentelikos bei Athen, von mittlerer Härte und blafsgelber Färbung. — III. Altrömischer Mörtel, a) von der Villa Hadrians zu Tivoli bei Rom, dunkelgrau; b) von einer Wandbekleidung zu Herculanum, und der Einwirkung von heifsem vulkanischem Schlamm ausgesetzt gewesen, roth; c) von dem Dache der lateinischen Gräber bei Rom, blafs röthlichbraun; d) von einer Mosaik aus dem Fufsboden der Bäder des Caracalla zu Rom. Mörtel.

	I.		II.		III.			
	a)	b)	a)	b)	a)	b)	c)	d)
CaO . . .	26,40	51,58	45,70	49,65	15,30	29,88	19,71	25,19
MgO . . .	0,97	0,70	1,00	1,09	0,80	0,25	0,71	0,90
KO . . .	—	—	—	—	1,01	3,40	Nicht bestimmt	
NaO . . .	—	—	—	—	2,12	3,49	Nicht bestimmt	
Fe_2O_3 . .	0,99	—	0,92	0,82	4,92	2,32	1,23	3,67
Al_2O_3 . .	2,16	0,40	2,64	0,98	14,70	2,86	16,39	10,64
SO_3 . . .	0,21	0,82	—	1,04	—	—	—	—
CO_2 . . .	20,23	40,60	37,00	38,33	11,30	23,80	13,61	17,97
SiO_3 u. Sand	16,20*)	0,96	12,06	3,90	41,10	33,36	36,26	30,24
Grober Sand	3,37	—	—	—	—	—	—	—
Kl. Steine .	28,63	—	—	—	—	—	—	—
Org. Subst.	0,56	0,24	—	—	2,28	1,50	—	2,48
Wasser . .	0,54	3,09	0,36	3,07	5,20	1,00	3,20	5,50
Summe . .	100,26	98,39	99,68	98,88	98,73	101,86	—	—

*) mit 0,52 löslicher Kieselsäure.

In allen diesen Mörteln ist der Kalk nahezu mit Kohlensäure gesättigt. Alkali- und Erdalkali-Silicate fanden sich nur in denjenigen, die lange Zeit der vollen Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt geblieben waren (die Menge der löslichen Kieselsäure ist jedoch nur für I. a angegeben). Der mit grobkörnigem Sand bereitete Mörtel I. a ist von allen der härteste. Wallace untersuchte ferner Mörtel von der Cheopspyramide, und zwar A. vom Innern, B. vom Aeufsern derselben, und fand ihn wesentlich aus Gyps bestehend, der in der Nähe der Pyramiden in Menge vorkommt. Die Zusammensetzung ist folgende:

	$CaO, SO_3 + 2 HO$	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_3	Summe
A.	81,50	9,47	0,59	0,25	2,41	5,30	99,52
B.	82,89	9,80	0,79	0,21	3,00	4,30	100,99.

Mörtel. Zur Conservirung von Freskogemälden empfiehlt H. Vohl (1) statt des Wasserglases (welches durch Bildung von kohlens. Kali oder -Natron Feuchtwerden oder Efflorescenzen veranlafst), sowie statt der Anwendung alkoholischer Lösungen von Wachsseife oder einer Lösung von Wachs in Benzol (welche an der Luft bald eine gelbe Färbung annehmen), eine in der Kälte gesättigte Lösung von Paraffin in Benzol.

Cement. Umfassenden Untersuchungen, welche Heldt (2) über die einzelnen Bestandtheile der Cemente angestellt hat, um für die Lehre von der Erhärtung derselben eine sichere Grundlage zu gewinnen, können wir hier nur die folgenden hauptsächlichsten Ergebnisse entnehmen.

1) Verhalten der wesentlichsten Bestandtheile der Cemente. *Kiesels. Kalk.* Die basischen kiesels. Salze, welche durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit kiesels. Alkali erhalten werden, erhärten sämmtlich nicht in Wasser; das durch das Natronsalz gefällte ($3 CaO, 2 SiO_3$) erhärtet aber mit Kalkbrei. Durch Glühen von 2 bis 5 Aeq. reinen gebrannten Marmors mit 1 Aeq. Kieselsäure (durch Fällung dargestellt oder gepulverter Opal) werden ebenfalls keine in Wasser erhärtenden Mischungen erhalten. Wendet man dagegen statt des Marmors gefällten feinpulverigen kohlens. Kalk an, so erhärtet das Product gut, wenn auch langsam. Im reinen Zustande wird diese erhärtete Verbindung, welche Heldt als die in allen fest gewordenen Wassermörteln wirksame Substanz betrachtet, erhalten, wenn man Kalkhydrat mit concentrirten Lösungen kiesels. Alkalien ($KO, 2 SiO_3$ oder $3 NaO, 2 SiO_3$) übergiefst, welches Verfahren Heldt im Allgemeinen als den sichersten Weg betrachtet, um festzustellen, ob eine Base mit Kieselsäure erhärtende Verbindungen liefert. Die nach

(1) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 66. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 129, 202; Chem. Centr. 1865, 372, 857.

24 Stunden mäfsig erhärtete Substanz ergab nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $5\,CaO, 2\,SiO_3 + 5\,HO = (3\,CaO, SiO_3 + 3\,HO) + (2\,CaO, SiO_3 + 2\,HO)$. Die Verbindung wird leicht durch Kohlensäure zersetzt. Nach dem Glühen nimmt sie das verlorene Wasser unter starker Erhitzung wieder auf, ohne jedoch damit zu erhärten, was auch mit Kalilauge oder Kalkbrei nicht erfolgt. — *Kiesels. Thonerde.* Thonerde wird im feuchten, trockenen oder geglühten Zustand durch Wasserglas nicht verändert; auch erhärtet der durch letzteres aus einer Alaunlösung gefällte Niederschlag ($Al_2O_3, 5\,SiO_3 + 5\,HO$) mit Kalkbrei nicht und wird überhaupt durch Kalk auf nassem Wege nicht angegriffen, wohl aber in der Glühhitze unter Bildung von Thonerdekalk und kiesels. Kalk zerlegt. Dieses Verhalten beweist, dafs die Verwandtschaft der Thonerde zur Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur die des Kalks zur Kieselsäure übertrifft. Wenn gleichwohl manche Thone nach schwachem Glühen mit Kalkbrei erhärten, so hängt diefs von ihrem Gehalt an Alkali ab, welches die Bildung eines basischen Kalksilicates veranlafst. — *Thonerdekalk.* Der durch Fällung einer Lösung von Thonerde in Kalilauge durch Chlorcalcium erhaltene Niederschlag verändert sich mit Wasserglas weder im feuchten noch im trockenen oder geglühten Zustande, was zu beweisen scheint, dafs die Verwandtschaft der Thonerde zu Kalk bei gewöhnlicher Temperatur die des Kalks zur Kieselsäure überwiegt. Glüht man 1 Aeq. Thonerde mit $1^1/_2$ bis 4 Aeq. kohlens. Kalk bis zum Austreiben der Kohlensäure, so erhärten die gebildeten Kalkaluminate in Wasser auch nach mehreren Monaten nicht, obwohl sie eine gewisse Menge desselben (eben so viel Aequivalente als die des vorhandenen Kalks) binden, und zwar ohne alle Erwärmung. Bei andauernder Behandlung mit Wasser werden die an Kalk reicheren Aluminate allmälig in das einfache (Al_2O_3, CaO) und freien Kalk zersetzt; durch

Cement.

Cement. Kohlensäure werden sie sämmtlich leicht und vollständig zerlegt, mit Wasserglas erhärten sie schnell. Diejenigen Kalkaluminate, welche mehr als 1 Aeq. Kalk enthalten, werden durch Rohrzuckerlösung unter Abscheidung von Thonerdehydrat angegriffen, das einfache Aluminat wird dagegen nicht verändert. Glüht man sauren kiesels. Kalk (S. 193) nach dem Entwässern mit 3 bis 4 Aeq. Thonerde, so läfst sich dem Product durch Rohrzuckerlösung Kalk unter Abscheidung von Thonerde entziehen, was beweist, dafs sich ein basisches Kalkaluminat gebildet hat. Heldt schliefst aus diesem Verhalten, dafs in der Glühhitze die Verwandtschaft der Thonerde zum Kalk gröfser ist, als die der Kieselsäure, und dafs daher die leichte Zersetzbarkeit der Thone durch Kalk in erster Linie auf der Bildung von Kalkaluminaten beruht, welche die spätere Bildung des kiesels. Kalks zur Folge hat. Zugleich ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dafs 4 Aeq. Kalk durch 1 Aeq. Thonerde todtgebrannt werden können. — *Kiesels. Magnesia und Thonerde-Magnesia.* Reine Magnesia und Magnesiahydrat verändern sich unter Wasserglaslösung nicht, eben so wenig die Thonerde-Magnesia (sei sie durch Glühen oder durch Fällung bei Gegenwart von Salmiak und nachheriges Glühen dargestellt) und die durch Glühen der nach Aequivalentverhältnissen bereiteten Mischungen zu erhaltenden Verbindungen : Kalk-Magnesia (CaO, MgO) und Thonerde-Kalk-Magnesia (Al_2O_3, CaO, MgO). Die Silicate der Magnesia, aus reinen oder mit Salmiak versetzten Lösungen von Magnesiasalzen durch Wasserglas gefällt, erhärten mit Kalkbrei nicht; auch scheinen sie beim Glühen mit Thonerde kein Aluminat zu bilden. — *Kiesels. Eisenoxydul* und *-oxyd, Eisenoxydkalk.* Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat sowie geglühtes Eisenoxyd erhärten mit Wasserglas nicht. Die Niederschläge, welche durch Eintropfen von Eisenchlorid oder von schwefels. Eisenoxydul in Wasserglaslösungen erhalten werden, erhärten unter Wasser nur wenig, unter Ausscheidung von Kiesel-

säure. Mit Kalk geglüht liefern sie in ähnlicher Weise wie Thon erhärtende Producte, welche aus kiesels. Kalk und Eisenoxydkalk bestehen. Diese letztere Verbindung (CaO, Fe_2O_3; $2\,CaO, Fe_2O_3$), welche nicht bei gewöhnlicher Temperatur aus Eisenoxyd und Kalkbrei, sondern nur durch Glühen der gemischten Bestandtheile erhalten wird, zerfällt in Wasser in kurzer Zeit zu Kalkhydrat und Eisenoxydhydrat; gleichwohl ist sie bei der Bereitung der Cemente ebenfalls von Einflufs, weil ihre Bildung aus kiesels. Eisen bei dem Brennen des Thons die des basisch-kiesels. Kalks veranlafst. Cement.

2) Lehre von der Erhärtung der Cemente. Auf die im Vorhergehenden dargelegten Thatsachen gestützt, nimmt Heldt an, dafs der wesentlichste Vorgang bei dem Erhärten unter allen Umständen in der Bildung des gewässerten $^2/_5$ Kalksilicates besteht. Bei Cementen, welche (wie Trafs, Puzzolane, Santorin) mit Kalkbrei erhärten, wird Kalk von der aufgeschlossenen freien Kieselsäure bis zu dem angegebenen Betrag gebunden; dasselbe geschieht bei manchen neutralen kiesels. Salzen, z. B. Stilbit, und bei basischen, z. B. Prehnit (worin $2\,CaO, SiO_3 + Al_2O_3$) und Hochofenschlacken. Bei den genannten Mineralien findet das Erhärten statt nicht *weil*, sondern *obgleich* sie Thonerde enthalten. Bei Portland- und Roman-Cement, welche durch Glühen mit überschüssigem Kalk erhalten worden sind, wird dagegen das überbasische Silicat ($3\,CaO, SiO_3$) unter Austritt von Kalk in das $^2/_5$ saure verwandelt. Die letzteren Cemente enthalten als wesentliche Bestandtheile aufser dem Kalksilicat noch Thonerdekalk, Eisenoxydkalk und kleine Mengen von Alkalien und freiem Kalk. Unter Wasser nehmen sie zuerst eine gewisse Menge desselben auf (diese läfst sich nach Heldt unter der Voraussetzung berechnen, dafs auf je 1 Aeq. der vorhandenen Basen, nach Abzug der an Kohlensäure gebundenen, 1 Aeq. Wasser hinzutritt), worauf zunächst der Eisenoxydkalk in Eisenoxyd- und Kalkhydrat, der basische Thonerdekalk

Cement. in Kalkhydrat und neutrales Aluminat zerfällt, und alsdann unter dem Einflufs des alkalischen Mediums auch der drittelkiesels. Kalk sich in Kalkhydrat und $^2/_5$ saures Salz zerlegt. Alkalien befördern das Zerfallen des Silicates wesentlich, ohne in den erhärteten Cement einzugehen; Eisenoxydhydrat und neutrales Kalkaluminat bleiben demselben beigemischt, ohne auf seine Härte zu influiren (dasselbe nimmt Heldt auch von etwa vorhandener kiesels. Thonerde, kiesels. Magnesia und kohlens. Magnesia an). Bei Zutritt von Kohlensäure wird das ausgeschiedene, an und für sich schon feste Kalkhydrat in kohlens. Kalk verwandelt, das Thonerdealuminat in Thonerdehydrat und kohlens. Kalk zersetzt und, wovon die zunehmende Festigkeit der Cemente abhängig ist, auch der kiesels. Kalk bis zu einer gewissen Tiefe in kohlens. Kalk und freie Kieselsäure zersetzt, welche sich zu einer steinharten Masse verkitten. Die äufseren, dem Angriff der zersetzenden Agentien blofsgelegten Schichten erhalten daher durch diese selbst eine felsenfeste Umhüllung und sind in Bezug auf ihre unmittelbaren Bestandtheile von dem frisch erhärteten Mörtel wesentlich verschieden; als Ganzes betrachtet bildet demnach solcher ältere Mörtel ein sehr heterogenes Aggregat. Als Beweis dafür, dafs das Zerfallen des $^1/_3$ kiesels. Kalks in dem vorhandenen alkalischen Medium der wesentlichste Vorgang ist (ohne dafs damit die Bindung von Kalk durch etwa vorhandenes neutrales oder saures Kalksilicat ausgeschlossen wäre) führt Heldt noch an, dafs erhärtete Cemente nach dem Glühen nicht mehr unmittelbar, sondern nur nach abermaligem Glühen mit wenig Kalk unter Wasser erhärten.

Die Güte eines Cementes ist nach dem Vorhergehenden in erster Linie von dem Gehalt an löslicher Kieselsäure abhängig und die Bestimmung derselben der wichtigste und bis jetzt nicht genügend berücksichtigte Punkt der Cementanalysen. Heldt fand für zwei Portlandcemente (A), und für drei Romancemente von White

u. Comp. die folgende Zusammensetzung (Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure sind nicht berücksichtigt) : Cement.

	A. 1)	A. 2)	B. 3)	B. 4)	B. 5)
In Salzsäure Unlösliches	9,8	9,21	7,01	8,32	15,99
SiO_3	15,63	15,26	18,82	19,22	11,14
CaO	56,22	58,22	48,26	49,47	51,26
Fe_2O_3	5,36	4,50	10,13	8,14	6,00
Al_2O_3	7,01	6,03	5,72	5,29	8,24
MgO	1,81	2,46	4,00	2,10	1,50
KO, NaO	2,33	1,89	2,14	1,20	0,76
HO	0,67	0,26	1,94	0,85	0,40
CO_2	0,37	1,71	1,81	5,01	3,82
Summe	99,20	99,54	99,83	99,60	99,21

Portlandcement enthält auf 1 Aeq. Kieselsäure gewöhnlich 6 bis 7 Aeq. Kalk, Romancement meistens weniger; den höheren Kieselsäuregehalt in den Cementen 3 und 4, die gleichwohl dem Portlandcement an Güte nachstehen, betrachtet Heldt als theilweise an Eisenoxyd gebunden. — Auf die Brauchbarkeit der Cemente ist ferner sowohl der Aggregatzustand der angewandten Kieselsäure und des kohlens. Kalks, als der des fertigen Cementes von wesentlichem Einfluſs. In der Weiſsglühhitze geschmolzener Portlandcement erhärtet in Wasser nicht mehr. Aus genügend feinzertheilter gefällter Kieselsäure und kohlens. Kalk (nicht aber aus gepulvertem Marmor und gallertartiger Kieselsäure oder Quarz) läſst sich, der verbreiteten Meinung entgegen, guter Cement erhalten, und wenn für die Fabrikation die Anwendung von Thon und Kreide sich am vortheilhaftesten erwiesen hat, so beruht dieſs nur auf dem Zustande feinster Vertheilung, in welcher die Kieselsäure und der Kalk einander dargeboten sind. Auch müssen die Cemente, welche mit Kalk erhärten, entweder schon Wasser enthalten, oder dasselbe doch vor dem Erhärten aufnehmen können. Geglühter Traſs und Puzzolane werden mit Kalkbrei nicht mehr fest. — A. Winkler (1) hält

(1) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 220.

Cement. gegenüber Heldt's Angaben, welche übrigens im Wesentlichen Seine Resultate (1) bestätigen, die Ansicht aufrecht, dafs im Portlandcement stets aller oder nahezu aller Kalk gebunden ist, und dafs der bei der Zersetzung unter Wasser abgeschiedene Antheil sich nach und nach als krystallinisches Kalkhydrat ablagert.

Fremy hat aus einer Reihe von Versuchen über das Erhärten der Cemente, deren Ergebnisse Er nur im Allgemeinen mittheilt (2), die folgenden, mit den von Heldt und von Lieven (S. 795) ermittelten Thatsachen nicht im Einklang stehenden Schlüsse gezogen. Das Erhärten der Cemente beruht nicht auf der Bindung von Wasser durch Silicate, da weder nach den verschiedensten Methoden dargestellter reiner kiesels. Kalk, noch Doppelsilicate von Kalk und Thonerde mit Wasser erhärten. Es hat vielmehr seinen Grund 1) in der Bindung von Wasser durch Kalkaluminate, und 2) in der Verbindung von Kalkhydrat mit Silicaten. Kalkaluminate von der Zusammensetzung CaO, Al_2O_3; 2 CaO, Al_2O_3; 3 CaO, Al_2O_3 erhärten, wenn sie in sehr hoher Temperatur dargestellt und geschmolzen waren, in Pulverform mit Wasser zusammengebracht fast augenblicklich und binden zugleich bedeutende Mengen inerter Substanzen (bis 80 pC. Quarzsand), ohne dafs die Festigkeit des Productes erheblich verringert wird (3). Waren

(1) Jahresber. f. 1856, 793. — (2) Compt. rend. LX, 993; Instit. 1865, 153, 164; Ann. ch. phys. [4] VII, 69; Bull. soc. chim. [2] III, 461 und V, 429; J. pharm. [4] II, 20, 265; Chem. Centr. 1865, 808; Dingl. pol. J. CLXXVII, 376; Chem. News XII, 152, 162. — (3) Fremy macht zugleich auf die Schmelzbarkeit der Aluminate mit hohem Kalkgehalt aufmerksam. Mischungen von 80 Th. Kalk und 20 Th. Thonerde, und selbst von 90 Th. Kalk und 10 Th. Thonerde wurden bei hoher Temperatur im Windofen (in einem doppelten Kohlentiegel, von welchem der äufsere zur Beseitigung schwefliger Dämpfe Kalkstücke enthielt) vollkommen flüssig; ein Gemenge von 93 Th. Kalk und 8 Th. Thonerde war noch stark gefrittet. Die erstarrten Massen haben krystallinischen Bruch, alkalische Reaction und schwellen in Wasser wie Aetzkalk auf. In der Metallurgie könnten dieselben wegen ihrer Affinität zu Schwefel- und Phosphorsäure Anwendung finden.

sie nicht bis zum Schmelzen erhitzt, so besitzen sie diese hydraulische Eigenschaft in viel geringerem Grade. — Zur Bindung von Kalkhydrat bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege sind nach Fremy nur diejenigen Kalksilicate oder -doppelsilicate geeignet, deren Kieselsäuregehalt höchstens 40 pC. beträgt. Kalkhaltige Thone liefern daher nur dann brauchbaren Cement, wenn sie nach dem Glühen in möglichst hoher Temperatur ein Kalkaluminat von der Formel CaO, Al_2O_3 bis $3\,CaO, Al_2O_3$, ein Silicat von der Zusammensetzung $2\,CaO, SiO_3$ bis $3\,CaO, SiO_3$ und freien Kalk enthalten, und diese Silicate verhalten sich dem freien Kalk gegenüber genau wie Trafs oder Puzzolane. Cement.

V. Lieven (1) hat bestätigt, dafs Kalkaluminate nach heftigem Glühen mit Wasser schnell erhärten; Er bestreitet dagegen, dafs sie, wenn auch nur zum Theil, die dauernde Festigkeit der Cemente veranlassen. Als geglühte Thonerde (aus Kalialaun durch Ammoniak gefällt) in den von Fremy angegebenen Verhältnissen (S. 794) mit Kalk und Wasser gemischt, das Product getrocknet, geglüht und in Pulverform wieder mit Wasser angerührt wurde, ergaben die rasch erhärteten Producte die Zusammensetzung :

	CaO	Al_2O_3	HO	CO_2	Summe
a)	20,12	39,40	38,82	1,51	99,85
b)	37,11	34,08	28,32	0,45	99,96
c)	34,53	32,27	30,39	2,61	99,80

entsprechend den Formeln a) $CaO, Al_2O_3 + 5^3/_4\,HO$; b) $2\,CaO, Al_2O_3 + 5\,HO$; c) $3\,CaO, Al_2O_3 + 5^1/_2\,HO$ (der Wassergehalt beträgt wahrscheinlich überall 6 Aeq.). Alle diese Aluminate verlieren jedoch bei längerem Verweilen in Wasser ihren Zusammenhang wieder, indem sie sich langsam aber stetig in Thonerdehydrat, Kalkhydrat

(1) Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands IV, 45.

Cement. und kohlens. Kalk zersetzen. Lieven schliefst dagegen aus einer Reihe von Versuchen, nicht nur dafs die Festigkeit der Cemente auf der Bildung von Hydrosilicaten beruht, sondern auch dafs die Magnesia bei dem Erhärten eine eben so wesentliche Rolle spielt als der Kalk, indem sie wie dieser wasserhaltige, einfache oder Doppelsilicate bildet, und zwar entweder durch Vermittelung der Alkalien, oder auch, wenn gleich langsamer, bei Abwesenheit derselben. Mit Wasser bereitete Mischungen von 1 Aeq. Magnesia und 1 Aeq. Kieselsäure (SiO_2) erhärteten nach dem Trocknen, heftigen Glühen und Pulvern mit Wasser angerührt schnell und vollkommen und ergaben die Zusammensetzung :

	MgO	HO	SiO_2	CO_2	Summe
a)	22,18	44,22	33,14	0,40	99,94
b)	20,43	44,41	31,03	1,01	96,88

woraus sich die Formeln a) $2(MgO, SiO_2) + 9 HO$ und b) $4(MgO, SiO_2) + 22 HO$ ergeben. Ein in gleicher Weise dargestelltes, weniger stark geglühtes Kalksilicat enthielt nach dem Erhärten in Wasser :

	CaO	HO	SiO_2	CO_2	Summe
c)	25,12	45,51	27,62	1,64	99,89

annähernd der Formel $CaO, SiO_2 + 6 HO$ entsprechend. Das Wasser, in welchem diese Silicate erhärtet waren, hinterliefs beim Verdampfen von 100 Th. nur 0,61 Th. Magnesia von a), 0,73 Th. Magnesia von b) und 0,92 Th. Kalk von c), an Kohlensäure gebunden nebst Spuren von Kieselsäure (von wieviel Cement diese Mengen stammten, ist nicht angegeben), während das Wasser, in welchem die Kalkaluminate lagen, einen reichlichen Schlamm abgesetzt und sich mit einer Haut von kohlens. Kalk überzogen hatte. Da Lieven überdiefs bei dem Vergleich zweier Cemente, von welchen der eine Kalk, der andere die äquivalente Menge Magnesia enthielt, gefunden hat, dafs in Zeiten, während welcher aus beiden dieselben Mengen von Kali gelöst werden, aus dem Kalkcement

mehr Kalk als aus dem Magnesiacement Magnesia an das Wasser tritt, so schliefst Derselbe, dafs die Widerstandsfähigkeit des Magnesia-Hydrosilicates die der entsprechenden Kalkverbindung übertrifft. — Lieven ist zur Feststellung dieser Thatsachen durch die Untersuchung einer gröfseren Zahl von Dolomitthonen des Dünaufers veranlafst worden, von welchen sich alle diejenigen zur Verwendung als Cemente brauchbar erwiesen, bei welchen das Verhältnifs der Gesammtmenge von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd zu der Summe von Kalk und Magnesia innerhalb der Grenzwerthe 1 : 0,8 bis 1 : 3,1 schwankte. Bezüglich der speciellen analytischen Ergebnisse dieser Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Cement.

A. Winkler (1) und G. Feichtinger (2) haben Veranlassung genommen, Ihre Ansichten (3) über den Vorgang beim Erhärten des Portland-Cementes nochmals darzulegen und zu begründen.

A. v. Kripp (4) hat den Mergelkalk von Häring in Tyrol und den aus demselben durch starkes Brennen erhaltenen vorzüglichen Cement untersucht. A. In Salzsäure löslicher Theil des Mergelkalks (22,51 pC. betragend); B. in Salzsäure unlöslicher Theil desselben (77,49 pC.). C. Cement. D. Der erhärtete Cement nach 1½ jähriger Aufbewahrung unter Wasser:

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO	NaO	CaO	MgO	PO_5	SO_3	HO	X	Summe
A.	66,20	4,44	—	2,31	1,68	0,16	0,05	—	—	0,07	0,05	1,87	0,66 [1])	77,49
B.	—	—	8,60	2,42	0,54	0,78	0,22	0,38	0,17	—	—	—	9,55 [2])	22,66

[1]) Wasser und organische Substanz. — [2]) Quarzsand.

	CaO	MgO	KO	NaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	Thon	CO_2	HO	Summe
C.	56,73	3,04	1,32	0,31	6,45	2,80	21,48	2,94	3,15 [1])	2,06 [1])	100,28
D.	46,18	2,01	—	—	6,62	2,44	21,31		13,91	6,79 [2])	99,22

[1]) An der Luft aufgenommen. — [2]) Wovon 3,95 pC. mit den Silicaten und 2,84 pC. mit Kalk verbunden.

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 208; Chem. Centr. 1865, 298; — Dingl. pol. J. CLXXVIII, 220; Chem. Centr. 1866, 507. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVI, 378; Chem. Centr. 1865, 632. — (3) Jahresber. f. 1856, 796; f. 1864, 771. — (4) Aus österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen 1865, Nr. 40 und 41 in Chem. Centr. 1866, 49.

Cement. Für den erhärteten Cement erschliefst v. Kripp aus diesen Zahlen die der Formel $3\,CaO, 2\,SiO_3 + CaO\,(Fe_2O_3, Al_2O_3) + 2\,HO$ entsprechende Gruppirung der Bestandtheile. Bezüglich des Verhaltens, welches dieser Mergelkalk nach verschieden starkem Erhitzen zeigt, sowie bezüglich allgemeiner Betrachtungen v. Kripp's über Cemente verweisen wir auf die Abhandlung.

V. Kletzinsky (1) fand in dem Kalkmergel von Alland bei Baden (Oesterreich) A. (mit 73,12 pC. in Salzsäure löslichen und 26,08 unlöslichen Bestandtheilen) und dem daraus gebrannten Cement B. in 100 Theilen :

	SiO_3	CaO,CO_2	MgO,CO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	KO,NaO	Wasser	Bitumin. Substanz	Summe
A.	18,97	66,07	3,52	—	—	3,58	6,15	0,96	0,38	0,42	100
B.	27,64	—	—	54,41	2,50	5,15	8,89	1,41	—	—	100.

Nach H. Sainte-Claire Deville (2) bildet eine Mischung gleicher Theile reiner Magnesia und Kreide oder gepulverten Marmors, oder von Magnesia und gepulvertem Sandstein von Fontainebleau (nicht aber ein Gemenge von Magnesia und Gyps) mit Wasser eine plastische Masse, die nach längerem Liegen in Wasser vollkommen erhärtet. Magnesiareiche Dolomite geben, wenn sie bei 300 bis 400° gebrannt werden (so dafs der kohlens. Kalk nicht zersetzt wird), ein Product, welches unter Wasser schnell eine aufserordentliche Härte annimmt; wurde der Dolomit etwas stärker erhitzt, so dafs eine kleine Menge von Aetzkalk entstand, so geht dieser unter Wasser in Arragonitkrystalle über, die sich in Adern ausscheiden. Zum Rothglühen erhitzter Dolomit zerfällt in Wasser. Vgl. S. 174.

F. Crace Calvert (3) hat Deville's Angaben bestätigt. Er fand für Dolomit von Carigcract auf der Insel Anglesea (A.), welcher Cement liefert, für Dolomit von

(1) In der S. 18 angeführten Schrift, 30. — (2) In der S. 174 angeführten Abhandlung; ferner Bull. soc. chim. [2] V, 428. — (3) Compt. rend. LXI, 1168; Instit. 1866, 11; J. pharm. [4] III, 196; Dingl. pol. J. CLXXIX, 383; kurze Notiz in Chem. Centr. 1866, 574.

Port-Cynfor, der zu hydraulischem Kalk benutzt wird (B.), und für Kalkstein von Hell'smouth-Bay, welcher zu Stuck dient, die folgende Zusammensetzung : Cement.

	MgO, CO_2	CaO, CO_2	FeO, CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Org. Substanz und Wasser	Summe
A.	61,15	21,41	8,76	5,58	2,07	1,10	100,07
B.	55,28	33,99	3,85	5,58	2,27	3,40	101,32
C.	15,86	72,23	3,21	2,70		6,00	100,00

Dem gröfsten Magnesiagehalt entspricht, nach anhaltendem gelindem Brennen, die stärkste hydraulische Eigenschaft. — H. Sainte-Claire Deville (1) macht darauf aufmerksam, dafs der Gehalt dieser Dolomite an Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, welche einen Theil des Kalks binden, wenn derselbe ebenfalls caustisch geworden ist, zu der hydraulischen Wirkung der Producte beiträgt.

Hervé Mangon (2) fand in dem von Scott beschriebenen Cement (3) nach der Zersetzung durch heifse Salpetersäure in 100 Theilen :

CaO	MgO	Al_2O_3, Fe_2O_3	SiO_3	SO_3	X*)
73,6	0,6	4,9	10,4	4,8	5,7

*) X = Wasser, Kohlensäure und nicht bestimmte Substanzen.

Nur ein Theil des Schwefels ist in der Form von Schwefelsäure, die Hälfte desselben etwa als Schwefelmetall vorhanden, sofern der Cement mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt. Da ein Zusatz von schwefels. Kalk zu fettem Kalk denselben nicht hydraulisch macht und Scott's Cement durch Rösten an der Luft die Fähigkeit, mit Wasser rasch zu erhärten, wieder verliert, so betrachtet Hervé Mangon dieselbe als hauptsächlich von dem geringen Gehalt an Schwefelmetall abhängig, welches durch die Einwirkung des Kalks auf schweflige Säure in hoher Temperatur entsteht. Aetzkalk liefert beim Glühen mit schwefligs. Kalk wirklichen Cement.

(1) In einem Zusatz zu der S. 798 angeführten Mittheilung. — (2) Aus Bull. de la société d'encouragement, October 1864, 589 in Dingl. pol. J. CLXXV, 292; Chem. Centr. 1865, 720. — (3) Jahresber. f. 1864, 772.

Thon.

Zur Unterscheidung des Kaolins von gewöhnlichem Thon schüttelt Elsner (1) die geschlämmte trockene Probe in einer Probirröhre mit dem sechsfachen Volum concentrirter reiner Schwefelsäure, bis eine gleichförmige Mischung erhalten ist, giefst die Säure ab, nachdem sie sich in der Ruhe geklärt hat, mischt sie vorsichtig mit dem sechsfachen Volum Wasser und übersättigt die Lösung nach dem Erkalten mit Ammoniak. Kaolin trennt sich bei dieser Behandlungsweise nur langsam von der Säure, und diese wird nach dem Verdünnen durch Ammoniak sogleich weifs gefällt. Gewöhnlicher Thon (der unter denselben Bedingungen von Schwefelsäure kaum angegriffen wird) setzt sich schnell aus der Säure ab, und diese giebt, nachdem sie verdünnt worden, mit Ammoniak nur allmälig einen unbedeutenden Niederschlag. Bei der Prüfung eines Thons wird derselbe zweckmäfsig mit wirklichem Kaolin verglichen.

C. Bischof (2) fand für den feuerfesten Thon von Schwarzenfeld bei Schwandorf in Bayern (A.), C. Schmidt (3) für den dunkelgrünen mäfsig feuerfesten Thon von Meldsern in Kurland (B.) die folgende Zusammensetzug :

	HO	C	FeS_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Sand	Glühverlust	Summe
A.	—	—	—	31,95 1)	—	30,69	3,41	—	0,32	0,28	—	1,33	21,15	10,50	99,63
B.	3,64 2)	7,21	0,32	75,02 3)	0,87	9,78	0,92	0,04	0,56	0,46	0,11	0,58	—	—	99,51

1) Chemisch gebundene. — 2) Bei 220° entweichend. — 3) Wovon 42,67 in Fluorwasserstoff löslich, 32,35 unlöslicher Quarz.

C. Schmidt (4) hat ferner über die Thon- und Mergellager zu Pujat, ihre Bildung und mögliche Verwendung berichtet.

H. Vohl (5) hat in den bei dem Ziegelbrennen entwickelten Dämpfen aufser den Producten der trockenen

(1) Aus Elsner's chem.-technischen Mittheilungen d. J. 1863-64 in Dingl. pol. J. CLXXV, 85. — (2) Dingl. pol. J. CLXXV, 447. — (3) Baltische Wochenschrift, Nr. 41 und 42, Jahrgang 1865. — (4) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVIII, 1. Heft. — (5) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 296; Chem. Centr. 1865, 1061.

Destillation organischer Substanzen schweflige Säure (oder auch Schwefelwasserstoff), Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Salmiak und Eisenchlorid aufgefunden.

Porcellan. Thon.

E. v. Sommaruga (1) überzeugte sich durch sorgfältige Analyse der in der Wiener Porcellanfabrik verarbeiteten Materialien (verschiedene Thone, Feldspath, Kalk und Quarz), sowie der daraus bereiteten Porcellanmasse nach dem Schlämmen und Brennen, daſs schon durch den Schlämmproceſs in der Art eine Aenderung der Zusammensetzung der Masse bewirkt wird, daſs sich nur für Kieselsäure und Thonerde eine Zunahme, für die übrigen die Feuerbeständigkeit eines Thones verringernden Substanzen aber eine Abnahme ergiebt. Auch das längere Liegen schon geschlämmter Porcellanmasse in übereinander geschichteten Kuchen an der Luft, wo neben nachträglicher Verwitterung auch eine Reduction der in den Porcellanerden vorhandenen schwefels. Salze stattfindet, ist von günstigem Einfluſs auf die Feuerbeständigkeit. Eine Verflüchtigung der Alkalien im Feuer des Porcellanofens ist nach Sommaruga nicht wahrscheinlich.

Gyps.

Zum Härten von Gypsguſs wenden W. Knop und H. Knaur (2) eine Flüssigkeit an, die durch Mischen von geronnener Milch mit einer zur Lösung des Caseïns erforderlichen Menge von Kalilauge (1 Th. Kalihydrat und 5 Th. Wasser) und Zusatz von $^1/_4$ Vol. syrupdicker Kaliwasserglaslösung erhalten wird, und womit die Gegenstände wiederholt überstrichen werden. Mit Kalkwasser läſst sich ein miſsrathener Ueberzug wieder abwaschen.

Glas.

Nach Pelouse (3) wird geschmolzenes Glas nicht nur durch Kohle oder Schwefel, sondern auch durch andere

(1) Chem. Centr. 1865, 268. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVII, 486; Chem. Centr. 1865, 923. — (3) Compt. rend. LX, 985; Instit. 1865, 153; Bull. soc. chim. [2] III, 461; J. pharm. [4] II, 146; J. pr. Chem. XCVII, 376; Zeitschr. Chem. 1865, 447; Chem. Centr. 1865, 871; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 134; Chem. News XI, 250.

Glas. reducirende Substanzen gelb gefärbt. 200 Grm. eines aus 250 Th. weifsem Sand, 50 Th. Kalkspath und 100 Th. 85-90procentiger Soda zusammengeschmolzenen Glassatzes erhielten genau denselben Farbenton durch Zusatz von 2,5 Grm. Silicium oder 2 Grm. Boron, wie durch 2 Grm. Kohle oder 6 Grm. Schwefel. Auch kleine Mengen von Aluminium, von Phosphorcalcium und, wie Pelouze in einer späteren Mittheilung (1) angiebt, von Selen wirken in derselben Weise; mit reinem Phosphor, Arsen oder Zink wird dagegen ein gefärbtes Glas nicht erhalten. Diese Färbung beruht nicht auf einer Reduction der Kieselsäure, sondern auf der Bildung eines alkalischen Schwefelmetalls. Fragmente von gewöhnlichem Glas, die im Wasserstoffstrom zum Glühen erhitzt werden und im Gasstrom erkalten, zeigen sich schwach aber deutlich gelb gefärbt; unterwirft man gepulvertes Glas derselben Behandlung, so läfst sich das alkalische Schwefelmetall mit Sicherheit nachweisen. Glas, welches durch Zusammenschmelzen des oben angegebenen Satzes mit 2 pC. schwefels. Natron erhalten war, färbte sich im Wasserstoffstrom intensiv dunkelgelb und erhielt hepatischen Geruch und Geschmack. Pelouze ist durch diese Beobachtungen veranlafst worden, die Glassorten des Handels auf einen Gehalt an schwefels. Salzen zu prüfen und hat in allem gewöhnlichen Tafel- und Hohlglas 1 bis $3^1/_2$ pC., in einem antiken Glas von Pompeji 2,2 pC. schwefels. Natron, in böhmischem Glas 2,2 pC. schwefels. Kali gefunden. Durch Erhitzen läfst sich diese aus dem Rohmaterial stammende Verunreinigung nicht abscheiden (Tafelglas enthielt nach 120stündigem Schmelzen noch immer 0,7 pC. schwefels. Natron); aus dem feingepulverten Glase kann aber das schwefels. Alkali durch Wasser direct ausgelaugt werden.

(1) Ann. ch. phys. [4] VI, 467; Dingl. pol. J. CLXXIX, 381; Phil. Mag. [6] XXXI, 84; Chem. News XII, 202.

Reines, mit schwefelsäurefreiem Material dargestelltes Glas wird durch Kohle, Wasserstoff, Silicium oder Boron nicht, wohl aber durch Schwefel oder Selen und durch alkalische oder alkalischerdige Schwefelmetalle gefärbt; ein Zusatz von $^1/_4$ pC. schwefels. Natron genügt, um die Färbung durch die reducirenden Metalloïde hervorzurufen. Pelouze macht darauf aufmerksam, dafs zum Gelbfärben des gewöhnlichen schwefelsäurehaltigen Glases statt der Kohle auch Schwefelcalcium dienen kann, dessen Wirkung jedoch erst bei einem bestimmten, von der Menge der schwefels. Salze abhängigen Verhältnifs (über 1,3 pC. der Glasmasse) merkbar wird, da durch das schwefels. Natron ein proportionaler Antheil oxydirt werde. Glas.

Wendet man zum Grünfärben des Glases statt des Chromoxydes zweifach-chroms. Kali an, so scheidet sich nach Pelouze (1) bei einem gewissen Verhältnifs desselben ein Theil des unter Entwickelung von Sauerstoff gebildeten Chromoxydes in der Form glänzender Krystallflitter aus, von welchen einzelne deutlich als 6seitige Tafeln erkennbar sind. Ein Glassatz aus 250 Th. Sand, 100 Th. kohlens. Natron und 50 Th. Kalkspath gab mit 10 Th. zweifach-chroms. Kali ein durchsichtiges Glas, mit 20 Th. einzelne Blättchen von Chromoxyd und mit 40 Th. eine reichliche Ausscheidung gröfserer Krystallblätter. Ein noch gröfserer Zusatz beeinträchtigt die Schmelzbarkeit. Das so erhaltene Chromaventuringlas besitzt bedeutende Härte (ritzt Fensterglas) und steht in seinem Glanz dem Diamant nahe. — H. Pohl (2) hat die Darstellung des Rubinglases beschrieben.

Nach E. Reichardt (3) erfolgt die Versilberung von Hohlgläsern sehr leicht, schnell und tadellos, wenn man Glasversilberung, -verplatinirung.

(1) Compt. rend. LXI, 618; Ann. ch. phys. [4] VI, 465; Dingl. pol. J. CLXXIX, 155; Chem. Centr. 1865, 1186; Phil. Mag. [6] XXX, 455; Chem. News XII, 202. — (2) Dingl. pol. J. CLXXV, 884. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 58; Dingl. pol. J. CLXXVI, 189; Chem. Centr. 1865, 784.

Glasversilberung, -verplatinirung. die eingegossene Versilberungsflüssigkeit (1) heftig schüttelt, sobald sie sich schwarz gefärbt hat. Die Silberschichte zeigt auch auf ihrer freien inneren Fläche einen reinen Glanz. — Zur Darstellung von Platinspiegeln mischt Dodé (2) eine wässerige Lösung von neutralem Platinchlorid mit Lavendelöl und hierauf mit Bleiglätte und bors. Bleioxyd, überstreicht mit dem Gemenge die Glastafeln und brennt sie im Ofen ein, wonach die Platinschichte auf dem Glase durch Vermittelung des Bleiflusses haftet. Da die äufsere Metallfläche direct spiegelt, so verschwinden die Fehler des Glases; die Farbe der Spiegel ist aber düster.

Maréchal und Tessié du Motay (3) beschrieben ein Verfahren zum Einbrennen von Photographieen auf Glas oder Porcellan.

Agriculturchemie. Bodenkunde. W. Knop (4) ist bei der Prüfung sämmtlicher Bestandtheile der Thone auf ihre absorbirende Wirkung zu dem Resultat gekommen, dafs weder das Thonerdehydrat oder Eisenoxydhydrat, noch wasserhaltige Silicate, Aluminate und basische Salze der Thonerde *allein* die Absorptionserscheinungen in der Ackererde hervorrufen, dafs dieselben vielmehr von der gleichzeitigen Wirkung von Thonerde- und Eisenoxydhydrat einerseits und fein vertheilter phosphors. Salze, sowie wasserfreier oder wasserhaltiger Silicate (oder selbst der in Wasser gelöst gewesenen und an der Luft getrockneten Kieselsäure) andererseits ab-

(1) Nach Martin, Jahresber. f. 1863, 753. — (2) Bull. soc. chim. [2] III, 398; Chem. Centr. 1865, 960. — (3) Compt. rend. LX, 1239; Bull. soc. chim. [2] V, 311. — (4) Landwirthschaftl. Versuchsstationen VII, 56.

hängig sind. Kalisalze geben ihre Säure an Thonerde- und Eisenoxydhydrat ab, wobei sich basische, durch Wasser zersetzbare Salze dieser Oxyde bilden, während das Kali gebunden wird: 1) von in Wasser unlöslichen wasserfreien oder wasserhaltigen Silicaten, in geringerem Grade auch von amorpher Kieselsäure, und 2) von der phosphors. Thonerde. Die Phosphorsäure wird von jedem leicht zersetzbaren Silicat, besonders von kiesels. Eisenoxyd und kiesels. Thonerde, von Aluminaten und Humaten, deren Basen unlösliche phosphors. Salze bilden, gebunden. — E. Heiden (1) fand, wie Way (2) und Rautenberg (3), das Absorptionsvermögen der Ackererde für Kali auf dem Gehalt derselben an wasserhaltigen (durch concentrirte Salzsäure zersetzbaren) Silicaten beruhend. Zusatz solcher Silicate zur Ackererde vermehrte das Absorptionsvermögen derselben (sehr wenig), Entziehung der Silicate (durch successive Behandlung mit concentrirter Salzsäure und kohlens. Natron) verminderte dasselbe nicht nur nicht, sondern erhöhte es sogar, welchen Widerspruch Heiden durch die Annahme beseitigt, dafs die physikalische Beschaffenheit des Bodens geändert worden sei (die Absorption wäre demnach nicht durch die Wirkung der Silicate zu erklären). Heiden bestätigt, dafs bei der Aufnahme des Kali's durch Thonerde-Kalk-Silicate eine entsprechende Menge von Kalk in Lösung geht und der Vorgang demnach ein chemischer ist. Gleichwohl geben diese Silicate wie auch die Ackererde das absorbirte Kali theilweise wieder ab, wenn sie mit sehr grofsen Mengen von Wasser behandelt werden, vollständig bei der Digestion mit Salzsäure.

Bodenkunde.

P. P. Dehérain (4) hat Seine Untersuchungen (5)

(1) Aus Annalen der Landwirthschaft XLIII, 326; XLIV, 38 in Chem. Centr. 1865, 129, 145. — (2) Jahresber. f. 1858, 748. — (3) Jahresber. f. 1862, 672. — (4) Compt. rend. LX, 444; ausführlicher Bull. soc. chim. [2] III, 165. — (5) Jahresber. f. 1863, 755. Vgl. daselbst auch S. 754.

Bodenkunde. über die Wirkung des Gypses auf den Ackerboden fortgesetzt. Kaolin und Thonerde nehmen nach Seiner Beobachtung im reinen Zustande viel gröfsere Mengen von Kali auf, als nach Zusatz von Gyps. 50 Grm. Kaolin absorbirten von 0,100 Grm. Kali (in der Form von doppelt-kohlens. Kali) 0,061 und 0,059 Grm.; dieselbe Menge Kaolin nach Zusatz von 2,5 Grm. Gyps nur 0,037 Grm., mit 5 Grm. Gyps nur 0,003 Grm. Ammoniak zeigt ein ähnliches Verhalten. Ungemischte Ackererde gab an Wasser 32 pC. ihres Ammoniakgehaltes ab, gegypste Ackererde 60,4 pC. Da weitere Versuche ergaben, dafs das Kali aus dem schwefels. Salz in geringerer Menge von Thon und Ackererde aufgenommen wird als aus dem kohlensauren, und dafs derselbe Unterschied sich auch bei schwefels. und kohlens. Ammoniak wiederfindet, so nimmt Dehérain jetzt an, dafs die Wirkung des Gypses auf der Umsetzung desselben mit den kohlens. Alkalien beruhe, wobei Er vorauszusetzen scheint, dafs das kohlens. Kali als solches gebunden war. — In ungegypstem Boden concentriren sich Kali und Ammoniak in der obersten Schichte und werden dort für Cerealien und überhaupt für Pflanzen mit oberflächlicher Wurzelausbreitung nutzbar; in gegypstem Boden werden dieselben als schwefels. Salze den tieferen Schichten zugeführt, wo sie den tiefgehenden Wurzeln der Leguminosen zu gut kommen, nachdem sie durch die organische Substanz des Bodens wieder in kohlens. Salze verwandelt worden sind. Hieraus erklärt sich zugleich, dafs in gegypsten Pflanzen nur ein verhältnifsmäfsig kleiner Theil der Basen an Schwefelsäure gebunden und dafs überhaupt der Schwefelgehalt der gegypsten Pflanzen nicht vermehrt ist.

C. Schmidt (1) untersuchte den Torf des Allaküllä-Moors im Heimthal bei Dorpat und den unterlagernden

(1) Baltische Wochenschrift 1864, Nr. 8, 163.

weifsen und grauen Kalk und blauen Thon, mit Bezug auf ihre Verwendbarkeit zur Herstellung eines fruchtbaren Bodens; ferner den Flachsboden von Rujen bei Pujat (1). Bodenkunde.

Eingehenden Untersuchungen von A. Stöckhardt (2) über Verarmung des Waldbodens durch Streurechen entnehmen wir die folgenden Resultate. Es wurden verglichen I. der Boden einer Kiefernwaldung von 50jährigem Bestand, in welcher Streurechen niemals stattgefunden hatte, und II. der Boden einer benachbarten gleichen Waldung von demselben Alter, welcher periodisch Streu entnommen worden war; und zwar von I. die etwa 3 Zoll dicke, auf den Quadratzoll 400 Grm. betragende, aus Hypnumarten, Haide- und Heidelbeerkraut bestehende Bodendecke (A.); der dunkelgefärbte, mit vielen Wurzeln gemischte Obergrund (B.) und der aus ockergelbem feinkörnigem Sand mit einzelnen Wurzeln bestehende Untergrund (C.); von II. die spärliche, auf den Quadratfufs 75,7 Grm. betragende Pflanzendecke (Flechten, Haidekraut, Haargras) (D.); der wenig gefärbte und nur wenige Wurzeln enthaltende Obergrund (E.) und der wurzellose sandige Untergrund (F.). Auf einen sächsischen Acker (= 55,342 Ares) berechnet ergeben sich, wenn für den Obergrund 4 Zoll, und für den Untergrund 16 Zoll Tiefe angenommen werden, die folgenden Werthe in Pfunden :

Unorganische Substanzen.

		In Salzsäure löslich						In Wasser löslich
		KO	CaO	MgO	SiO_3	PO_5	SO_3	
I.	A. = 56000 Pfd.	125	200	140	112	205	80	—
	B. = 1800000 „	900	500	180	500	755	485	1440
	C. = 9000000 „	5040	3960	1080	900	5040	1890	3780
	Summe . . .	6065	4660	1400	1512	6000	2455	5220

(1) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVIII, 1. Heft. — (2) Landwirthschaftl. Versuchsstationen VII, 285, 311.

Bodenkunde.

		In Salzsäure löslich						In Wasser löslich
		KO	CaO	MgO	SiO_3	PO_5	SO_3	
II.	D. = 11000 Pfd.	8	62	31	40	36	9	—
	E. = 1800000 „	612	576	72	864	630	288	648
	F. = 9000000 „	3600	2520	270	720	4680	1530	2520
	Summe . . .	4220	3158	373	1624	5346	1827	3168
Mehrgehalt von I.								
	A. — D.	117	138	109	72	169	71	—
	B. — E.	288	—76	108	—364	125	197	792
	C. — F.	1440	1440	810	180	360	360	1260
	Summe . . .	1845	1502	1027	—112	654	628	2052

Organische Substanzen.

		Im Ganzen, wovon	abschlämmbar	in Wasser löslich	Stickstoff
I.	A.	18770	—	—	268
	B.	50040	21600	3960	2332
	C.	85500	54000	5400	6660
	Summe	154310	75600	9360	9250
II.	D.	1900	—	—	29
	E.	18180	8100	1080	1188
	F.	46800	22500	3780	4050
	Summe	66880	30600	4860	5267
Mehrgehalt von I.					
	A. — D.	17870	—	—	239
	B. — E.	31860	13500	2880	1134
	C. — F.	38700	31500	1620	2610
	Summe	88430	45000	4500	3983

Bezüglich der Folgerungen und Betrachtungen, die Stöckhardt an diese Resultate knüpft, verweisen wir auf die Abhandlung.

Pflanzenentwickelung.

J. Pierre (1) hat im Verfolg Seiner Studien über die Entwickelung des Weizens (2) das Verhältnifs des Kali's und Natrons in den verschiedenen Theilen der Pflanze mit Ausschlufs der Aehre (Knoten, Internodien und Blätter)

(1) Compt. rend. LXI, 154; Instit. 1865, 250; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] IV, 313. — (2) Jahresber. f. 1863, 607; f. 1864, 778.

und während verschiedener Perioden des Wachsthums, nämlich vor der Aehrenbildung (11. Mai); während der Aehrenbildung (3. Juni); gegen das Ende der Blüthezeit (22. Juni); bei halb entwickeltem Samen (6. Juli) und zur Zeit der Ernte (25. Juli) bestimmt. In der folgenden Zusammenstellung Seiner Resultate bezeichnen die Ordnungsnummern die vom Boden aufsteigende Reihenfolge der Theile. Pflanzenentwickelung.

Verhältnifs des Kali's zum Natron, die Menge des letzteren = 1 gesetzt, in den

	Knoten			Internodien			
	11. Mai	8. Juni	25. Juli		11. Mai	8. Juni	25. Juli
1)	28,42	0,45	0,45	1)	15,19	1,75	—
2)	28,42	1,88	0,68	2)	46,74	4,12	8,58
3)	sehr grofs	8,60	0,81	3)	—	6,49	2,26
4)	—	17,26	8,10	4)	—	10,40	2,22
5)	—	5,85	2,90	Oberer Theil d. Stengels	—	19,87	2,45

Blättern

	11. Mai	3. Juni	22. Juni	6. Juli	12. Juli
1)	0,45	0,45	0,18	—	—
2)	0,50	0,54	0,25	0,27	0,16
3)	1,18	0,90	0,46	0,80	0,44
4)	—	1,14	0,69	1,04	0,48
5)	—	2,69	2,25	1,19	0,22

Aus diesen Zahlen folgt, dafs 1) in den verschiedenen Organen der Pflanze das Verhältnifs des Kali's zum Natron gegen den oberen Theil des Halmes zunimmt, und 2) dafs sich dasselbe in allen analogen Organen (mit Ausschlufs des Fruchtstandes) gegen die Zeit der Fruchtreife mehr oder weniger verringert. Das Natron häuft sich alsdann in allen den Theilen an, die an dem letzten Ziel des pflanzlichen Lebens nicht weiter betheiligt sind.

N. Laskowsky (1) hat einige russische Weizensorten bezüglich ihres Gehaltes an Wasser, Fett und Stickstoff untersucht (2). In der folgenden Tabelle ist der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXXV, 346; Chem. Centr. 1865, 1151. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1854, 791; f. 1857, 637.

Pflanzenentwickelung.

Wassergehalt für 100 Th. des lufttrockenen, der Stickstoff- und Fettgehalt für 100 Th. des trockenen Weizens angegeben :*

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
Wasser . .	12,86	11,23	10,91	11,61	12,29	10,62	11,44	10,88
Stickstoff .	4,25	4,24	3,98	3,98	3,98	3,95	3,81	3,67
Fett . . .	2,03	1,36	—	—	1,18	1,58	—	1,94

	9)	10)	11)	12)	13)	14)	15)	16)
Wasser . .	9,97	13,47	12,77	10,74	11,00	11,78	10,73	12,56
Stickstoff .	3,66	3,64	3,63	3,56	3,56	3,55	3,51	3,35
Fett . . .	1,93	1,23	—	2,57	—	1,57	1,31	—

	17)	18)	19)	20)	21)	22)	23)	24)	25)
Wasser .	10,72	10,97	12,36	10,10	12,53	10,49	11,55	12,27	12,20
Stickstoff	3,12	2,80	1,95	4,30	3,41	3,35	2,62	2,75	2,73
Fett . .	2,12	—	2,23	—	1,76	1,97	—	2,00	—

A. Europäisches Rufsland. 1) Vom Gouvernement Orenburg, Kreis Orenburg, hart; 2) G. Woronesch, Kr. Walniki, hart; 3) G. Tambow, Kr. Lebedjan, übergehend; 4) G. Charkow, Kr. Kupjansk, hart; 5) G. Kursk, Kr. Ischigrow, übergehend; 6) G. Orenburg, Kr. Troisk, übergehend; 7) G. Kaluga, Kr. Peremyschl, übergehend; 8) G. Orenburg, Kr. Kosaken, hart; 9) G. Samara, Kr. Novousensk, hart; 10) G. Moskau, Kr. Swenigorod, mehlig; 11) G. Wjatka, Kr. Kotjelniki, mehlig; 12) G. Saratow, Kr. Kamyschin, übergehend; 13) G. Kursk, Kr. Nowojoskol, hart; 14) G. Tula, Kr. Nowosilek, übergehend; 15) G. Rjasan, Kr. Michailowsk, übergehend; 16) G. Wjatka, Kr. Kotjelniki, übergehend; 17) G. Taurien, Kr. Theodosia, hart; 18) Ebendaher, hart; 19) G. Wilno, Kr. Troksk, mehlig. — B. Kaukasus. 20) Eriwan, hart; 21) Nachitschewan, mehlig; 22) Imiretien, hart; 23) Tiflis, hart. — C. Sibirien. 24) Tobolsk, übergehend; 25) Ebendaher und ähnlich.

Laskowsky vermuthet, dafs der durchschnittlich so hohe Stickstoffgehalt des russischen Weizens, der im Mittel aller Bestimmungen 3,24 pC. beträgt, von dem Klima des östlichen und südöstlichen Rufslands abhängig ist, welches sich durch niedere Temperatur des Winters, hohe Temperatur des Sommers und Regenmangel von dem des westlichen Europa's unterscheidet, für welche Annahme auch der Gehalt des Weizens von Tobolsk (woselbst die Temperatur des Sommers niedriger und der jährliche Regenfall bedeutender ist als in den östlichen Gouvernementen) und die bis jetzt vorliegenden Analysen von Weizen aus dem westlichen Europa zu sprechen scheinen. Die russi-

Pflanzenentwickelung.

schen Weizensorten enthalten demnach im Allgemeinen mehr plastische Nährstoffe und folglich auch mehr Phosphorsäure, als jene.

C. Schmidt (1) hat einige Esthländische Heusorten mit dem untenstehenden Resultat untersucht. A. von Piersal (59°4′ nördl. Breite und 21°42′ östl. Länge von Paris), auf schwach lehmigem Sand und Grand-Untergrund gezogen : I. Arro (Hochwiesenheu) vom 8. Juli 1865; II. Pajo (Heu von Niederungswiesen mit Frühjahrsüberstauung) vom 7. Juli; III. Heu von Sumpfwiesen, vom Ende Juni 1865. — B. von Orrisaar (58°59′ nördl. Breite und 23°31′ östl. Länge von Paris), auf Dolomitgerölle mit dazwischen liegendem Lehm gezogen : IV. Arro; V. Pajo; VI. Heu von Moorwiesen, sämmtlich vom 15. Juli. — C. von Turneshof : VII. Arro; VIII. Pajo; IX. Heu von Moorwiesen, sämmtlich von 1862, ohne nähere Bezeichnung:

	A.			B.			C.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Wasser . . .	14,17	13,63	16,56	15,99	16,10	15,88	9,52	8,66	10,42
Eiweifs . . .	10,44	10,66	7,28	9,86	8,82	9,51	8,47	7,39	8,76
Stärkmehl u. lösl. Kohlenhydrate	25,64	22,47	22,22	21,37	20,88	26,67			
Andere lösliche Stoffe . . .	21,17	20,60	26,08	25,36	23,40	16,68	78,03	80,87	77,32
Fette	2,19	2,14	1,75	2,90	1,71	2,29			
Holzfaser . .	21,92	26,93	23,58	19,41	25,47	25,64			
SO_3	0,129	0,155	0,046	0,090	0,118	0,131	0,128	0,068	0,098
Cl	0,202	0,169	0,061	0,130	0,109	0,146	0,074	0,164	0,102
PO_5	0,300	0,334	0,267	0,367	0,281	0,276	0,386	0,460	0,748
SiO_3	1,000	1,002	0,572	1,104	0,606	0,579	1,440	1,071	0,866
KO	1,518	0,645	0,312	1,093	0,967	0,861	0,620	0,546	0,797
NaO	0,096	0,031	0,028	0,116	0,011	0,074	0,090	0,140	0,027
CaO	0,842	0,724	0,840	1,408	1,140	0,875	1,033	0,478	0,660
MgO	0,280	0,448	0,428	0,682	0,407	0,448	0,162	0,111	0,150
Fe_2O_3, Mn_2O_3 .	0,016	0,080	0,030	0,024	0,033	0,023	0,027	0,066	0,070
Quarzsand . .	0,033	0,021	0,012	0,130	0,018	0,009	0,038	0,014	0,014
—Sauerstoffäquivalent d. Chlors	—0,046	—0,038	—0,014	—0,029	—0,025	—0,033	—0,017	—0,036	—0,023
Summe d. Mineralsubstanzen	4,37	3,57	2,58	5,11	3,66	3,38	3,98	3,08	3,50
Totalsumme .	99,90	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVIII. Band.

Pflanzenentwickelung.

Auf 1 Theil Phosphorsäure enthalten die Heusorten

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Stickstoff	5,57	5,11	4,33	4,40	5,02	5,51	3,51	2,57	1,89
oder Eiweifs	34,8	31,9	27,1	27,5	31,4	34,5	22,0	16,1	11,8

Schmidt theilt noch für einige andere Ernten von Turneshof vom Jahre 1862 das Verhältnifs des Stickstoffs zur Phosphorsäure mit. Letztere gleich 1 gesetzt, enthalten :

	Roggen		Gerste		Hafer		Erbsen		
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Leinsaat	Kartoffeln
Stickstoff	2,60	2,47	1,97	2,61	2,09	2,50	6,37	3,03	1,78
oder Eiweifs	16,2	15,5	12,3	16,3	13,0	15,6	39,8	19,0	11,1

Diese Werthe erhielt Schmidt (1) bei einer Untersuchung, welche Er in der Absicht unternahm, Aufschlufs darüber zu erhalten, ob bei einer rationellen geschlossenen Wirthschaft mit stetigem Kornexport ohne Düngerzufuhr (Heu) von aufsen, also bei reiner Uebertragung des Wiesenheus in der Form von Dünger auf den Ackerboden, der letztere doch nicht erschöpft werde. Er bestimmte zu diesem Zweck die Zusammensetzung sämmtlicher Ernten des Gutes Turneshof in Livland und berechnete auf Grund der Betriebsdaten die Bilanz für den Boden. Wir entnehmen der von Ihm gegebenen Zusammenstellung der Resultate nur die mittleren Werthe für die lufttrockenen Substanzen. Es enthalten 100 Th. :

(1) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVI, 2. Heft. Auch als Sonderabdruck : „Agriculturchemische Untersuchungen", Dorpat 1863.

Pflanzenentwickelung.

	Roggen		Gerste		Hafer	
	Korn	Stroh	Korn	Stroh	Korn	Stroh
Wasser . . .	9,71	8,88	11,09	10,49	10,97	10,78
Albumin . . .	13,38	2,67	10,72	4,11	10,10	2,34
Stärkmehl . .	63,89	—	58,18	—	49,98	—
Cellulose . . .	11,72	85,57	17,89	81,70	25,80	83,19
SO_3	0,0151	0,0830	0,0258	0,0928	0,0076	0,1033
Cl	0,0135	0,0948	0,0340	0,0983	0,0346	0,0917
PO_5	0,8285	0,1728	0,8697	0,2521	0,7746	0,1497
SiO_3	0,0777	1,4340	0,3696	1,5589	1,6089	1,4432
KO	0,5800	0,7589	0,5446	1,1674	0,4529	0,5117
NaO	0,0191	0,0339	0,0216	0,0936	0,0174	0,0365
CaO	0,0383	0,2454	0,0384	0,3160	0,0684	0,2848
MgO	0,1848	0,0575	0,1823	0,0899	0,1770	0,0655
Fe_2O_3, Mn_2O_3 .	0,0249	0,0110	0,0345	0,0260	0,0089	0,0106
Sand und Thon	0,0784	0,0189	0,0027	0,0224	0,0080	0,0142
Summe der Mineralsubstanzen, nach Abzug des Sauerstoffäquivalents des Chlors . .	1,80	2,88	2,12	3,70	3,15	3,69
Totalsumme . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	Erbsen *) Korn	Lein *) Samen	Flachs ungebrochen	Kartoffeln
Wasser	11,84	8,22	8,67	—
Albumin	24,29	26,04	2,70	2,95
Stärkmehl oder Oel . . .	50,31	35,94	87,79	96,13
Cellulose	11,48	26,19	0,84	0,92
SO_3	0,0358	0,0081	0,0095	0,0104
Cl	0,0353	0,0095	0,0020	0,0022
PO_5	0,6104	1,3740	0,1013	0,1109
SiO_3	0,0120	0,0836	0,1091	0,1194
KO	1,0694	0,9147	0,0418	0,0458
NaO	0,0150	0,1092	0,0068	0,0074
CaO	0,1236	0,2202	0,2606	0,2858
MgO	0,1758	0,6088	0,0190	0,0208
Fe_2O_3, Mn_2O_3	0,0084	0,0451	0,0320	0,0351
Sand und Thon	0,0012	0,2390	0,2573	0,2817
Summe der Mineralbestandtheile, nach Abzug d. Sauerstoffäquivalentes des Chlors	2,08	3,61	0,84	0,92
Totalsumme	100,00	100,00	100,00	100,00

*) roh gedroschen.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen und unter Berechnung der Ausfuhr nach 10jährigem, und der Wiesenzufuhr nach

Pflanzenentwickelung.

30jährigem Durchschnitt ergiebt sich für das genannte Gut die folgende Jahresbilanz (in Pfunden) :

	Pfund		N	PO_5	KO	NaO	CaO	MgO	SiO_2
Jährliche Ausfuhr	108910	Roggen	2331,6	896,9	577,2	20,8	41,7	201,3	84,6
	4700	Weizen	120,5	49,2	21,1	0,6	3,3	12,8	4,1
	14590	Gerste	250,2	126,9	79,5	3,2	5,6	26,6	53,9
	32920	Hafer	532,0	255,0	149,1	5,7	22,5	58,3	529,6
	540	Erbsen	21,0	3,3	5,8	0,1	0,7	1,0	0,1
	3669	Leinsaat	152,9	50,4	33,6	4,0	8,1	22,3	3,1
Summe	. . . . .		3408,2	1381,7	866,3	34,4	81,9	322,3	675,4
Jährliche Wiesenzufuhr	259500	Heu	3408,8	1374,1	1698,1	22,2	1877,5	365,6	2922,0
Differenz	. . . . .		+0,6	−7,6	+831,8	−12,2	+1795,6	+43,3	+2246,6

Die bedeutende Zunahme an Kali, Kalk und löslicher Kieselsäure im Boden, gegenüber der nahen Uebereinstimmung zwischen Stickstoff, Phosphorsäure, Natron und Magnesia, erklärt die steigende Fruchtbarkeit des Bodens. Der Betrieb ist daher für das genannte Gut rationell, wenn die Ertragsfähigkeit der Wiesen dauernd erhalten wird.

C. Schmidt (1) hat ferner Flachsstengel vom Gute Turneshof nach dem Rösten (B.) untersucht und letztere mit der von Way und Ogston (2) gefundenen Zusammensetzung der Flachsstengel vor dem Rösten (A.) verglichen. Die Differenz (A. — B.) ergiebt, in welchem Verhältnifs die Mineralsubstanzen vom Röstwasser ausgezogen werden. Es enthalten 100 Th. der wasserfreien Substanzen :

a) Im Ganzen :

	A.	B.	(A. — B.)
Organische Substanz mit Thon und Sand . .	96,88	99,36	—
Mineralsubstanzen ohne Thon und Sand . .	3,12	0,64	2,48

(1) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVI, 146; auch als besonderer Abdruck : „Agriculturchemische Untersuchungen“, Dorpat 1863. — (2) Jahresber. f. 1858, 669; vgl. auch Jahresber. f. 1852, 824.

b) An Mineralsubstanzen.

	A.	B.	(A. — B.)
PO_5	0,2786	0,1109	0,1677
MgO	0,1554	0,0208	0,1346
KO	0,7966	0,0458	0,7508
SiO_3	0,2931	0,1194	0,1737
SO_3	0,1254	0,0104	0,1150
Cl	0,2065	0,0022	0,2043
NaO	0,3171	0,0074	0,3097
CaO	0,7844	0,2853	0,4991
Fe_2O_3, Mn_2O_3	0,2065	0,0351	0,1714
Rohe Summe	3,1636	0,6373	2,5263
Wahre Summe *)	3,1168	0,6367	2,4801.

*) Nach Abzug des Sauerstoffäquivalentes des Chlors.

Mist-production.

H. Marès (1) hat das Verhältniſs zwischen der Menge der Nahrung und der des Mistes bei Wollthieren untersucht (2). Er erhielt für 3 Loose von je 6 Schafen (*antennaises de race Larsac*), die den Stall nicht verlieſsen und von welchen I. mit Luzerne, II. mit Luzerne und Traubentrestern, III. mit trockenen Maulbeerblättern und Traubentrestern gefüttert wurden, sämmtlich während 57 Tagen und bei einer Temperatur des Stalls von 8 bis 10°, die folgenden Resultate. 1) Das Gewicht des Mistes war mit der Feuchtigkeit der Nahrung schwankend und betrug 70 bis 125 pC. der festen Nahrung; 2) es blieb dagegen nahezu der trockenen Nahrung proportional und variirte für 100 Th. derselben bei den drei Loosen nur zwischen 138 und 144 Th. Unter annähernd gleichbleibenden Bedingungen läſst sich daher der von Wollthieren zu erwartende Mist aus dem Trockengewicht der Nahrung berechnen. 3) Das Gewicht des Mistes ergab sich proportional der Summe der festen Nahrung und des genossenen Wassers, es betrug 45 bis 50 pC. derselben. 4) Bei der Fütterung mit trockenem Heu oder Luzerne, oder

(1) Compt. rend. LX, 156; Bull. soc. chim. [2] III, 311. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 521 ff.

ähnlichem, 14 bis 16 pC. Wasser enthaltendem Futter übersteigt das Gewicht des Mistes das der festen Nahrung um 20 bis 25 pC. 5) Das Verhältnifs des Stickstoffs im Mist zu dem der Nahrung ergab sich für I. = 82,40 : 100; für II. = 78,75 : 100; für III. = 89,50 : 100, im Mittel = 83,55 : 100. — Die Streu ist bei allen diesen Bestimmungen nicht in Betracht gezogen.

Dünger und Düngerwirkung.

C. Schmidt (1) hat an einem aus devonischem Dolomitthon gebrannten Ziegelstein bei mehrjähriger Aufbewahrung in einem trockenen Raume die Auswitterung von doppelt-kohlens. Kali beobachtet. Der gebrannte Stein enthielt 0,45 pC. Natron und 5,13 pC. Kali; sein Gewicht betrug 3267 Grm., das des ausgewitterten Salzes etwa 21 Grm. 6 pC. des Kaligehaltes waren demnach efflorescirt, woraus sich die günstige Wirkung, welche schwach gebrannter und fein zertheilter Thon auf die Vegetation äufsert, zum Theil erklärt.

v. Kletzinsky (2) fand einen dalmatinischen sogenannten Höhlenguano bestehend aus : löslichen Alkalisalzen 1,6 pC., phosphors. Kalk 2,1 pC., kohlens. Kalk und Magnesia mit Eisenoxyd 15,2 pC., Thon und Sand 23,2 pC., organische Materie 57,9 pC. (mit 0,76 pC. Stickstoff), Summe 100. — Mosselmann (3) machte Mittheilung über Düngerbereitung aus Excrementen, durch Einhüllen derselben in Kalkhydrat.

H. Böhnke-Reich (4) hat über den Einflufs verschiedener kalifreier Dünger (Knochenmehl, Bakerguano, Chilisalpeter) auf die Kartoffelkultur berichtet. Der Ertrag an Trockensubstanz wurde im Maximum (durch Bakerguano) nur um 1,374 pC. gesteigert. — Auch Stevenson Macadam (5) hat einige Düngungsversuche beschrieben.

---

(1) Baltische Wochenschrift 1864, Nr. 14. — (2) In der S. 18 angeführten Schrift, 85. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 327; vgl. daselbst auch 78. — (4) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 48. — (5) Chem. News XII, 150.

Nahrungsmittel. Getreide, Kartoffeln.

Louvel (1) machte Mittheilung über die Conservirung des Getreides in luftverdünnten Räumen.

C. Hauf (2) hat in Kartoffeln, die von den jungen Trieben sorgfältig befreit waren, einen erheblichen Solaningehalt aufgefunden.

500 Grm. rohe Kartoffeln enthielten im Mai 0,16, im Juli 0,21 Grm. Solanin
500 „ geschälte „ „ „ „ 0,12, „ „ 0,16 „ „
500 „ Kartoffelschalen „ „ „ 0,18, „ „ 0,24 „ „

C. Schmidt (3) hat den aus durchschnittenen gefrorenen Kartoffeln fliefsenden klaren Zuckersaft (der durch gelinden Druck leicht in Quantitäten bis zum halben Gewicht der Kartoffeln erhalten werden kann und das spec. Gew. 1,0352 hat) untersucht. 100 Th. desselben enthalten :

a) *im Ganzen :*

Wasser	Fruchtzucker	Albumin	Unorgan. Substanzen
92,922	5,622	0,605	0,851

b) *an unorganischen Substanzen :*

SO_3	Cl	PO_5	KO	NaO	CaO	MgO	Fe_2O_3, Mn_2O_3	Summe *)
0,0567	0,0175	0,1288	0,6088	0,0122	0,0115	0,0206	0,0037	0,8509

*) Nach Abzug des Sauerstoffäquivalentes für Chlor.

21,85 pC. des Stärkmehlgehaltes der Kartoffeln werden beim Gefrieren und Wiederaufthauen in (24,28 pC.) Zucker verwandelt. Vom Albuminoïdgehalt gehen 41,52 pC. (Eiweifs) in den Saft über, während 58,48 pC. (Pflanzenfibrin) mit unverändertem Stärkmehl und Cellulose den Rückstand bilden. Der Saft enthält überdiefs sämmtliche Salze der Kartoffel. Schmidt vermuthet, dafs der Zuckerbildung die Umwandlung der Eiweifskörper in Diastase vorhergeht. — Vogel (4) hat bei der Untersuchung desselben Gegenstandes gefunden, dafs der Stärkmehlgehalt der Kartoffeln durch Gefrieren nicht erheblich verringert wird.

(1) Aus Les Mondes VIII, 136 in Bull. soc. chim. [2] IV, 238. — (2) Aus Buchner's neuem Repertorium XIII, 559 in Chem. Centr. 1865, 749. — (3) Livländische Jahrbücher der Landwirthschaft XVI, 147. — (4) Aus Sitzungsberichten der Bayerischen Academie der Wissenschaften in Instit. 1865, 214.

Zucker. E. Icery (1) hat umfassende Untersuchungen über das Zuckerrohr, die Gewinnung des Saftes und die Zusammensetzung und Veränderungen desselben veröffentlicht, welchen wir die folgenden vom chemischen Gesichtspunkte wichtigeren Thatsachen entnehmen. — Im Zustand völliger Ausbildung enthält das Zuckerrohr (2) durchschnittlich 10 pC. Holzfaser, 20 pC. Zucker, 0,7 bis 1,2 pC. Aschenbestandtheile und 69 pC. Wasser. Der Zucker ist in der Pflanze nicht gleichförmig vertheilt; am reichsten daran ist die Markschichte, weniger reich sind die Gelenke und die Rindenschichte. Es beträgt für den Saft:

	der Markschichte	der Rindenschichte	der Gelenke
die Dichte	1,082	1,074	1,069
der Procentgehalt an Zucker	18,4	17,9	17,1

Der Saft der Rindenschicht und der Gelenke wird nur unter stärkerem Druck erhalten und ist reicher an fremden Substanzen. Der Mehrgewinn an Saft, welcher durch vollkommenere Prefsapparate gegenwärtig erhalten wird und die Ausbeute durchschnittlich auf 75 pC. der im Rohre enthaltenen Saftmenge steigert, hat daher die Verarbeitung desselben erschwert. Es ergab z. B. von Zuckerrohr Bellouguet der erste (60 pC. des Gesammtgehaltes betragende) Antheil des Saftes (I.), und der folgende (18 pC. betragende) Antheil (II.):

	Spec. Gew.	Zucker	Eiweifsstoffe	Asche
I.	1,084	19,8	0,18	0,20
II.	1,079	18,9	0,27	0,22.

(1) Ann. ch. phys. [4] V, 350. — (2) Die auf der Insel Mauritius hauptsächlich cultivirten Varietäten des Zuckerrohrs, auf welche Icery's Mittheilungen sich beziehen, sind nach Demselben 1) Bellouguet- oder violettes Javarohr; 2) Diardrohr; 3) weifses oder Otahaïtirohr; 4) Penangrohr; 5) Guinghan- oder violettgestreiftes Rohr; 6) Bambus- oder Bataviarohr, von welchen 1) die gröfste Menge von Saft, die anderen in der angegebenen Reihenfolge weniger liefern. Eine Characteristik dieser Varietäten ist nicht gegeben.

Das Zuckerrohr enthält keineswegs, wie nach Péligot allgemein angenommen wird, ausschliefslich Rohrzucker, sondern auch mehr oder weniger erhebliche Mengen von linksdrehendem Fruchtzucker (1). In der vollkommen ausgebildeten Pflanze beträgt derselbe in dem Theil zwischen dem ersten Gelenke der Wurzel bis zu demjenigen, welches unter den noch vorhandenen grünen Blättern liegt, nur $^1/_{75}$ bis $^1/_{50}$ vom Gewicht des Rohrzuckers, in den noch von grünen Blättern eingehüllten und folglich vor dem Licht geschützten Theilen der Pflanze dagegen bis zu $^1/_6$ und in dem noch nicht völlig entwickelten sogar $^1/_3$. Jüngere, von den Blättern mehr oder weniger eingehüllte, sowie alle in lebhafter Vegetation begriffenen Pflanzen enthalten ebenfalls grofse Mengen von Fruchtzucker und besonders reichlich findet sich derselbe in den Zuckerrohren feuchter und schattiger Standorte, wo seine Menge zuweilen bis zu 40 pC. des ganzen Zuckergehaltes ansteigt. Sobald mit dem Eintrocknen der Blätter der obere Theil des Stengels dem Lichte ausgesetzt ist und eine dunkle Färbung annimmt, geht der unkrystallisirbare Zucker in Rohrzucker über. Letzteren betrachtet Icery daher als das secundäre, im Verlauf des Vegetationsprocesses aus dem ursprünglich gebildeten Fruchtzucker entstehende Product. — Der Zuckerrohrsaft Zucker.

(1) Dieser Fruchtzucker scheint ein veränderliches Rotationsvermögen zu besitzen, wenn nicht vielleicht der Saft des Zuckerrohrs noch eine rechtsdrehende und durch Säuren nicht invertirbare Substanz enthält. — Zur Nachweisung der Glucose wendet Icery eine durch Mischen von $^1/_2$ CC. einer schwachen Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit 25 CC. Natronlauge und Abgiefsen von etwa gefälltem Kupferoxydhydrat erhaltene Lösung an. Die dunkelblaue, bei Lichtabschlufs aufzubewahrende Flüssigkeit wird durch die kleinsten Mengen von Glucose bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten violettroth gefärbt, durch Pflanzeneiweifs sowie durch die in pathologischem Harn enthaltenen Proteïnsubstanzen aber nicht verändert; durch Eier- oder Blutalbumin wird sie violett gefärbt. Zu Bestimmungen ist sie ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen nicht geeignet.

Zucker. ist nach der Varietät des Rohrs und dessen Entwickelungszustand von etwas schwankender Dichte und Zusammensetzung; im Durchschnitt enthält derselbe 81 pC. Wasser, 18,36 pC. Zucker, 0,29 pC. Salze und 0,35 pC. eiweifsartige Substanzen; bei Pflanzen, die während lebhafter Vegetation geerntet wurden, ist er an organischen Substanzen, Salzen und namentlich Fruchtzucker reicher. Frisch ausgeprefst, durch kurze Ruhe geklärt und von den Zellgewebsfragmenten befreit, erscheint er als schwach gefärbte und in Folge zahlreicher darin vertheilter feiner Kügelchen von 0,003 bis 0,005 MM. Durchmesser schwach opalisirende Flüssigkeit. Icery bezeichnet diese Kügelchen, welche sich schon im Zuckerrohr finden, als körnige Substanz (matière granulaire); sie leiten bei Luftzutritt oberhalb 20° in wenigen Stunden die Gährung des Saftes ein. Scheidet man dieselben durch ein Filtrum ab, so erhält sich der Saft in den ersten 24 Stunden unverändert; er wird einer mehrtägigen Aufbewahrung fähig, wenn man ihn zum Sieden erhitzt und von dem geronnenen Eiweifs mit der körnigen Materie abfiltrirt. Das Filtrat enthält alsdann noch eine durch Alkohol oder neutrales essigs. Bleioxyd fällbare stickstoffhaltige Substanz, welche nach wiederholter Fällung durch Alkohol als weifses amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten wird. Sie ist zerfliefslich, in Wasser aber nicht mehr klar löslich, ihre Lösung ist optisch unwirksam. Diese Substanz scheint die der Gährung des rohen Zuckersaftes vorhergehende schleimige Umwandlung zu veranlassen. Da sie im Laufe der Fabrikation nicht abgeschieden wird, so häuft sie sich schon in den ersten Syrupen an und wird durch ihren störenden Einflufs auf die Krystallisation die Quelle grofser Verluste. Der rohe Saft enthält durchschnittlich an körniger Materie 0,100 pC., durch Erhitzen coagulirbares Eiweifs 0,027 pC., durch Alkohol fällbare stickstoffhaltige Substanz 0,220 pC., im Ganzen demnach 0,350 pC. Eiweifsstoffe. — Während die körnige Materie vor-

Zucker.

zugsweise das Ferment für die alkoholische Gährung zu liefern scheint, veranlassen sowohl das Eiweifs als die durch Alkohol fällbare Substanz die Bildung von Säuren, welche insbesondere beim Versieden in bedeutendem Grade stattfindet und einen Theil des Rohrzuckers in Invertzucker überführt. Sucht man dieser Einwirkung durch Uebersättigen mit Kalk zu begegnen, so werden in Folge des im Saft bereits vorhandenen Fruchtzuckers gefärbte Producte erhalten. Icery hält daher eine sehr schwach saure Reaction des Saftes beim Versieden für nothwendig. — Für den im Mittel 0,29 pC. betragenden Aschengehalt des Zuckerrohrsaftes fand Icery die folgende Zusammensetzung in 100 Theilen :

KO, NaO	CaO	Fe_2O_3	SiO_3	Al_2O_3, MgO u. Säuren
18,88	8,34	1,99	11,48	59,36.

Mit der Natur des Bodens scheint diese Zusammensetzung etwas veränderlich, kranke und gesunde Rohre zeigten dagegen keine Verschiedenheit. — Bezüglich der eingehenden Besprechung, welche Icery der Bestimmung der Dichte des Zuckerrohrsaftes widmet und bezüglich der zahlreichen Analysen des Saftes verschiedener Varietäten und von verschiedenen Standorten, sowie der daraus erhaltenen Syrupe verweisen wir auf die Abhandlung.

Ch. A. Göfsmann (1) hat über die Cultur des Zuckerrohrs und die Gewinnung des Zuckers auf der Insel Cuba Mittheilung gemacht. Er kommt zu dem Schlufs, dafs der daselbst zu realisirende Fortschritt mehr von der Anwendung auf Principien beruhender Verfahrungsweisen als von der Verbesserung der Apparate abhängig ist.

B. Corenwinder (2) hat den Gehalt an Zucker und Aschenbestandtheilen in Runkelrüben von verschiedener

(1) In Seiner Schrift : Notes on the manufacture of sugar in the island of Cuba, Syracuse N. Y. 1865. — (2) Compt. rend. LX, 154; J. pharm. [2] I, 278.

Zucker. Localität und bei verschiedener Düngung untersucht. Da die von Ihm hierüber auszugsweise gemachte Mittheilung keinerlei Angaben über die Varietät der Rüben und die Beschaffenheit des Bodens enthält, so verschieben wir die Berichterstattung bis zum Erscheinen der ausführlichen Abhandlung.

Einer gleichfalls nur auszugsweise vorliegenden Abhandlung von Joulin (1) über die Cultur, die Entwickelung und den Ertrag des Sorghum saccharatum entnehmen wir die folgenden Daten. Ein Hectare liefert 50000 Kil. frischer Halme, welche 4071 Kil. krystallisirbaren und 257 Kil. unkrystallisirbaren Zucker enthalten (2). Gleichwohl ist der Saft der Pflanze weniger zur Gewinnung von Zucker als zu der von Alkohol geeignet. Der Gesammtertrag an Trockensubstanz beträgt für 1 Hectare 22,135 Kil. (13,635 Kil. Halme, 3,500 Kil. Blätter und 5,000 Kil. Samen), welche enthalten :

N	KO	MgO	CaO	PO_5	SO_3	SiO_3	
261202	214831	51167	121841	119881	83835	485098	Grm.

Zur Gewinnung des Saftes der Rüben extrahirt v. Bobrinsky (3) die fein zerriebenen Rüben in einem der Real'schen Presse ähnlichen Apparat mit kaltem Wasser. Es sollen nach diesem Verfahren 92 pC. vom Gewichte der Rüben an Saft von ursprünglicher Dichte erhalten werden, während einmaliges Pressen nur 80 pC. liefert. L. Walkhoff (4), welcher eine ganz ähnliche Methode beschrieben hat und bezüglich derselben die Priorität für sich reclamirt, unterwirft den Rübenbrei einer vorläufigen Pressung bis zur Gewinnung von 70 pC. Saft. Derselbe (5) hat in Bezug auf dieses patentirte Verfahren Resultate des praktischen

(1) Aus der gekrönten Preisschrift : „Études et éxperiences sur le sorgho à sucre“ im Ausz. J. pharm. [4] I, 188; Bull. soc. chim. [2] III, 477. — (2) Diese Angaben stehen mit Gössmann's Resultaten im Widerspruch. Vgl. Jahresber. f. 1857, 497; ferner Jahresber. f. 1858, 486; f. 1859, 743. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 136. — (4) Dingl. pol. J. CLXXV, 61. — (5) Dingl. pol. J. CLXXVI, 469.

Betriebs mitgetheilt. — Stammer (1) hat über die Zusammensetzung des nach verschiedenen Extractionsmethoden gewonnenen Rübensaftes berichtet. Zucker.

Ch. A. Gössmann (2) findet die von Kefsler (3) an der Stelle von Kalk zur Klärung des Zuckersaftes empfohlene Magnesia weniger wirksam und daher nicht zweckmäfsig; bei dem Raffiniren des Rohzuckers hält Er sie dagegen für geeignet. Zur Verarbeitung des Zuckerrohrsaftes empfiehlt Gössmann, denselben mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu versetzen, zum Sieden zu erhitzen, nach dem Durchgang durch ein Kohlenfilter bis zu 25 oder 26° Baumé zu verdampfen und mit einer verdünnten Lösung von saurem phosphors. Kalk, die in feinvertheiltem Strom zuzusetzen ist, zu sättigen. Zur Entfernung des unvermeidlichen Ueberschusses von phosphors. Kalk ist der Syrup dann mit überschüssiger Magnesia zum Sieden zu erhitzen und 15 Minuten darin zu unterhalten. — Alv. Reynoso (4) empfiehlt zur Scheidung des Zuckersaftes die saure phosphors. Thonerde und darauf folgende Zersetzung derselben durch Kalk; die Reinigung des Saftes erfolge so vollständig wie durch basisch-essigs. Bleioxyd (5). Derselbe deutet ferner ein Verfahren an, nach welchem aus dem geläuterten Saft der gröfste Theil des Wassers durch Gefrierenlassen abgeschieden und das Gemenge von Eisnadeln und Zuckersyrup durch eine Centrifugalmaschine getrennt werden soll. — H. Frickenhaus (6) schliefst aus Versuchen in kleinem Mafsstabe,

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 47. — (2) Chem. News XI, 26, 51. — (3) Jahresber. f. 1863, 765. — (4) Compt. rend. LX, 1292; Instit. 1865, 196; Bull. soc. chim. [2] IV, 157; J. pr. Chem. XCVII, 383. — (5) L. Kefsler-Desvignes (Compt. rend. LX, 1358; Bull. soc. chim. [2] IV, 158; J. pr. Chem. XCVII, 384), welchem dasselbe Verfahren schon im Jahre 1861 patentirt wurde, findet Reynoso's Angabe übertrieben. Die saure phosphors. Magnesia ist nach Ihm eben so wirksam und zweckmäfsiger als das Thonerdesalz. — (6) Aus der Zeitschrift des Vereins für die Rübenindustrie im Zollvereine, Jan. 1865 in Chem. Centr. 1865, 622.

Zucker. dafs sich aus dem Scheidesaft der Kalk und bei Gegenwart von Thon auch die Alkalien durch Flufssäure fällen lassen. Die letzteren sollen als Verbindungen von der Zusammensetzung des Kryoliths abgeschieden werden. — Zur Beseitigung der „Gährung" und des „schwierigen Kochens", welche sich in den letzten Arbeitsmonaten jeder Campagne in den Zuckerfabriken einzustellen pflegen, und von welchen die Gährung auf der Zersetzung nicht entfernter stickstoffhaltiger Substanzen, das schwierige Kochen aber auf einem Gehalt an neutralen Kalksalzen beruht, empfehlen Leplay und Cuisinier (1) das folgende Verfahren. Der Saft wird wie gewöhnlich mit Kalk geschieden und ohne weitere Reinigung auf die Hälfte des Volums eingekocht, hierauf mit Reinigungskohle (einem pulverigen Gemenge von Knochenkohle und kohlens. Natron) erhitzt und mit demselben auf 25° Baumé verdampft. Nach dem Klären und Filtriren erfolgt das Einkochen und die Krystallisation wie gewöhnlich. Gekörnte Knochenkohle wird nicht angewandt. Bei der Einwirkung der Reinigungskohle entwickeln sich bedeutende Mengen von Ammoniak. — A. Perret (2) beschrieb einen Apparat zur continuirlichen Kohlensäureentwickelung und einen Klärapparat für Zuckersäfte; W. E. Newton (3) ein Verfahren zur Verarbeitung der Nachproducte der Zuckerfabrikation. — Dubrunfaut hatte früher (4) die Fällung des Zuckers aus dem geläuterten Zuckersaft durch Baryt in Anwendung gebracht; später (5) wurde dieses Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus der Melasse befolgt. Nach Versuchen, welche C. Stammer (6) zur Prüfung desselben

(1) Compt. rend. LX, 221; Bull. soc. chim. [2] III, 287; J. pharm. [2] I, 175; Dingl. pol. J. CLXXV, 456. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Novemb. 1865, 283 in Dingl. pol. J. CLXXIX, 147. — (3) Aus London Journal of arts, Januar 1865, 34 in Dingl. pol. J. CLXXV, 308. — (4) Jahresber. f. 1850, 681. — (5) Dingl. pol. J. CLXVII, 398. — (6) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 280; Chem. Centr. 1866, 527.

unternommen hat, enthält die nach der Zersetzung des Zuckerbaryts mit Kohlensäure gewonnene Zuckerlösung noch eine gewisse Menge Baryt, welche ihr durch Digestion mit schwefels. Kalk entzogen werden kann. Die ganze Menge des in der Melasse vorhandenen krystallisirbaren Zuckers wird übrigens nicht erhalten. — Das bei der Condensirung des Rübensaftdampfes erhaltene Wasser fand Stammer (1) bis auf Spuren von organischen Substanzen und Ammoniak rein und zur Verwendung im Betriebe zweckmäfsig.

A. Maubré (2) wurde in England ein Verfahren patentirt, Stärkezucker durch Erhitzen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure unter 6 Atmosphären Druck darzustellen, wo die Umwandlung vollständig erfolgen soll. Gebildete flüchtige Producte destilliren im Dampfstrom ab. Stärkezucker.

C. Stammer (3) besprach das Entgypsen von Knochenkohle mittelst kohlens. oder caustischem Natron. R. A. Broomann (4) und J. Fr. Brinjes (5) beschrieben Oefen zum Wiederbeleben der Knochenkohle. Knochenkohle.

C. Prandtl (6) fand in vier Proben Bier, von welchen I. in einer zugeschmolzenen Röhre in der Ruhe, II. in einem offenen Gefäfse in der Ruhe, III. in einer zugeschmolzenen Röhre bei häufiger Bewegung und IV. in einem offenen Gefäfse unter öfterer Bewegung vergohren hatte : Bier.

I.	II.	III.	IV.
2,61	3,55	4,53	4,33 pC. Alkohol.

In geschlossenen Gefäfsen scheint demnach die Gährung

(1) Aus Jahresbericht für Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer für 1864 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 168. — (2) Aus Mechanic's Magazine, Novb. 1864, 377 in Dingl. pol. J. CLXXV, 309; Chem. Centr. 1865, 720; J. pharm. [2] II, 418. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 451; Chem. Centr. 1866, 548. — (4) Aus London Journal of arts, Januar 1865, 22 in Dingl. pol. J. CLXXV, 391. — (5) Aus Practical Mechanic's Journal, Mai 1865, 42 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 140. — (6) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 149.

Bier. des Biers nicht sowohl wegen des Drucks der Kohlensäure, als wegen der mangelnden Vertheilung der Hefe in der Flüssigkeit (sofern die Kohlensäure nicht in Blasen aufsteigt) unvollständig zu sein. Den Druck der Kohlensäure in normalem Münchener Bier fand Prandtl ungefähr 1,2 Atmosphären entsprechend. — O. Helm (1) fand Danziger Jopenbier (vom spec. Gew. 1,208) in 100 Th. aus 49,5 Th. Wasser, 46,2 Th. Malzextract und 4,3 Th. Alkohol bestehend. Der Aschengehalt beträgt 1,5 pC., der Gehalt an Phosphorsäure 0,262 pC. Hopfenbestandtheile enthält dieses Bier in geringerer Menge als das bairische. — F. Stolba (2) hat im Prager Bier einen etwa 0,05 pC. betragenden Kupfergehalt aufgefunden. Derselbe läſst sich nach Ihm leicht in der Art nachweisen, daſs man einen wiederholt mit dem Bier getränkten und getrockneten Streifen Filtrirpapier einäschert und die Asche mit Salmiak gemengt und befeuchtet an einem Eisendraht in die Flamme bringt. Die Reinheit der Flamme und der Reagentien ist durch einen Versuch mit Salmiak und der Asche des Papiers zu controliren. — Ein Zusatz von Aloë zum Bier kann nach Rauwez (3) in den Absätzen der Bierfässer nachgewiesen werden. Der alkoholische Auszug derselben soll in diesem Falle beim Verdampfen einen Rückstand von Aloë (?) hinterlassen. — A. Vogel (4) besprach die Bestimmung der Phosphorsäure im Bier.

Wein. Die Annahme, daſs Hefe auf syrupdicke Zuckersäfte nicht einwirkt, beruht nach Béchamp (5) auf einem Irrthum. Eine Lösung von 800 Grm. Zucker in 900 Grm. Wasser wurde durch 100 Grm. gewaschene Hefe langsam in Gährung versetzt, welche über 12 Monate andauerte

(1) Arch. Pharm. [2] CXXII, 81. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 111. — (3) Aus J. chim. méd. [4] 288 in Chem. Centr. 1865, 192. — (4) In Seiner Schrift : „Die Bieruntersuchung", Berlin 1866 und daraus in Zeitschr. anal. Chem. IV, 282; Instit. 1865, 378. — (5) In der S. 828 angeführten Mittheilung.

und als Product einen essigsäurehaltigen süfsen Wein von 15 Vol.-pC. Alkohol lieferte, der in Farbe, Geruch und Geschmack an die Muscatweine von Lunel oder Frontignan erinnerte. Wein.

Nach de Vergnette-Lamotte (1) kann das so häufige Verderben des Burgunderweins auf die Weise verhindert werden, dafs man den in verstopften Flaschen enthaltenen etwa 2jährigen Wein mehrere Monate einer Temperatur von etwa 40° aussetzt, wodurch die Mycodermen, welche das Umschlagen veranlassen, unwirksam werden. Die violettrothe Farbe des Weins geht dabei, indem sich ein Theil des Farbstoffs abscheidet, zuerst in Rothgelb, später in Goldgelb über. Um die Säurung zu vermeiden, dürfen die Flaschen nur sehr wenig Luft enthalten. Pasteur, welcher mehrere Mittheilungen (2) über denselben Gegenstand gemacht hat, empfiehlt, den Wein in vollständig gefüllten Flaschen mit festgebundenem Stopfen oder selbst in Fässern einige Minuten lang auf 60 bis 70° (vielleicht genüge schon die Temperatur von 45°) zu erhitzen (3), um die Lebensfähigkeit der kryptogamischen Keime zu vernichten und die Haltbarkeit des Productes zu sichern. Solcher erhitzte Wein ist nach dem Erkalten weder getrübt, noch in Bezug auf Farbe, Geschmack und Geruch verändert. Er ist selbst in halbgefüllten Flaschen haltbar. Pasteur erklärt die Annahme, dafs die allmälige Verbesserung der Weine hauptsächlich auf der Wechselwirkung der Säuren und Alkohole beruhe, für durchaus irrig. Nach Ihm ist es wesentlich der Einflufs des Sauerstoffs, der den Wein beim Lagern verbessert. Junger Wein ändert in luftleeren und luftdicht verschlossenen

(1) Compt. rend. LX, 895; Bull. soc. chim. [2] IV, 79; Chem. Centr. 1865, 648. — (2) Compt. rend. LX, 899; LXI, 274; Bull. soc. chim. [2] IV, 80, 410; Instit. 1865, 259; J. pharm. [4] III, 118. — (3) Pasteur hat (Compt. rend. LXI, 979; J. pharm. [4] III, 118) daran erinnert, dafs dieses Verfahren im Alterthum üblich war und in neuerer Zeit von Appert wieder empfohlen wurde.

Wein. Gefäſsen weder seine Farbe, noch seine übrigen Eigenschaften; auch bildet er keine Absätze, welche sich dagegen bei Zutritt von Sauerstoff unter gleichzeitiger Entwickelung des Bouquets und der übrigen werthvollen Eigenschaften des gelagerten Weins schneller oder langsamer (am schnellsten im Licht) erzeugen. — Pasteur (1) hat den Absätzen des Weins noch ein besonderes Studium gewidmet. Er unterscheidet dieselben in drei Categorieen: Weinstein, Farbstoffe und kryptogamische Vegetationen. Die beiden ersteren sind dicht, die letzteren dagegen locker und im Wein schwimmend. Der Farbstoff schlägt sich bei Zutritt des Sauerstoffs (nicht in luftfreien Gefäſsen) in durchsichtigen braunen oder violetten Krusten oder auch in dichten Granulationen auf der Gefäſswandung nieder, langsam im Dunkeln, sehr schnell dagegen im Licht; die kryptogamischen Vegetationen lagern sich nach dem Erhitzen (siehe oben) als zusammenhängendes, wenig voluminöses Sediment ab. — Béchamp (2), welcher die mit dem Altern erfolgende Verbesserung des Weins ebenfalls der Einwirkung des Sauerstoffs zuschreibt, findet dagegen, daſs dieselbe nicht eine unmittelbare ist, sondern durch ein besonderes Ferment vermittelt wird, welches auf das eigentliche alkoholische Ferment folgt. Er hat dasselbe in allen Weinen sowohl in den dichten als in den lockeren Absätzen als sich bewegende Körperchen von dem Umfang der kleinsten Bacterien und von verschiedener Form aufgefunden. Es ist nur mittelst der stärksten Vergröſserungen nachweisbar. Béchamp glaubt, daſs die Thätigkeit dieses Fermentes durch eine mäſsige Temperaturerhöhung (starke Sonnenwärme) gesteigert wird und diese *hierdurch* zur Verbesserung des Weins beiträgt. — H. Vohl (3) empfiehlt, die Weinfässer im Innern mit einer Schicht von

(1) Compt. rend. LX, 1109; J. pharm. [4] II, 40. — (2) Compt. rend. LXI, 408; J. pharm. [4] II, 357; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] V, 315. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVIII, 68.

geschmolzenem Paraffin zu überziehen, um den Zutritt des Sauerstoffs und die Verdunstung zu hindern. — Bemerkungen über die Conservirung der Weine hat endlich auch C. Ladrey (1) mitgetheilt. Wein.

Bussy und Buignet (2) haben durch eine Reihe von Versuchen über die Wechselwirkung zwischen Gyps und saurem weins. Kali den Vorgang bei dem im südlichen Frankreich üblichen Gypsen des Weines aufzuklären gesucht. Digerirt man eine Lösung von 2 Grm. Weinstein in 500 CC. Wasser, das 0,1 Vol. Alkohol enthält, mit 0,915 Grm. Gyps (gleichen Aequivalenten der beiden Salze entsprechend), so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung : $2(CaO, SO_3 + 2HO) + 2(KO, HO, C_8H_4O_{10}) = 2CaO, C_8H_4O_{10} + KO, HO, C_8H_4O_{10} + (KO, SO_3 + HO, SO_3) + 4HO$. Der Kalk geht demnach in neutralen weins. Kalk über, während das Kali zur Hälfte als saures weins., zur Hälfte als saures schwefels. Salz in Lösung bleibt; diese ändert daher, da die entzogene Weinsäure durch ihr Aequivalent an freier Schwefelsäure ersetzt wird, ihr Sättigungsvermögen nicht. Ein gröfserer Zusatz von schwefels. Kalk findet sich unzersetzt, zum Theil in der Flüssigkeit, zum Theil im Niederschlag. Analoge Umsetzungen müssen bei Anwendung von reinem Gyps auch im Weine stattfinden. — G. Chancel (3), welcher sich mit demselben Gegenstand beschäftigt hat, nimmt dagegen an, dafs bei der Reaction zwischen Gyps und Weinstein aufser dem neutralen weins. Kalk *neutrales* schwefels. Kali und *freie* Weinsäure gebildet werde. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs die Wirkungsweise des Gypses eine weitergehende ist, wenn derselbe nicht dem fertigen

(1) Compt. rend. LX, 976. — (2) Compt. rend. LX, 200; Instit. 1865, 34; Ann. ch. phys. [4] IV, 457; Bull. soc. chim. [2] IV, 78; J. pharm. [4] I, 161; Chem. Centr. 1865, 875. — (3) Compt. rend. LX, 408; J. pharm. [4] I, 347; Bull. soc. chim. [2] IV, 286; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 325.

Wein. Wein, sondern wie gewöhnlich zu geschehen pflegt, dem Most mit den Trebern zugesetzt wird. Die Löslichkeit des Weinsteins in weingeisthaltigem Wasser ist nach Seinen Versuchen geringer als in reinem. Es lösen 1000 Th. reines Wasser (I.), und Wasser mit 10,5 pC. Alkohol (II.) die folgenden Gewichtsmengen Weinstein bei

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	
I.	2,44	3,00	3,70	4,53	5,58	6,70	8,05	9,60	11,30	Th.
II.	1,41	1,75	2,12	2,53	3,05	3,72	4,60	5,70	7,10	Th.

Mit zunehmendem Alkoholgehalt des Wassers verringert sich die Löslichkeit, ein Gehalt an Glucose ist dagegen auf dieselbe ohne erheblichen Einfluſs. Der im südlichen Frankreich gezogene junge und nicht gegypste Wein enthält daher im Liter nur 2,5 bis 3,5 Grm. Weinstein, die entsprechende Menge der Trauben dagegen 9 bis 10 Grm., so daſs ein groſser Theil des Weinsteins im Mark zurückbleibt. Durch den Zusatz von Gyps zum Most wird dieser ungelöste Weinstein aufgeschlossen. Eine gesättigte Lösung von Weinstein in weingeisthaltigem Wasser enthält nach dreitägiger Digestion mit überschüssigem Gyps bei 35° im Liter 0,97 Grm. Weinsäure, bei Anwendung eines ungelösten Ueberschusses von Weinstein dagegen 2,11 Grm. Chancel fand in solchem gegypsten Wein 2,17 Grm. Kali im Liter, in dem ohne Gyps vergohrenen nur 0,585 Grm. Das in der Praxis übliche Gypsen des Mostes führt demnach etwa die Hälfte der im Mark enthaltenen Weinsäure und den gröſsten Theil des Kali's in den Wein über und hat auſser der klärenden Wirkung auf die Farbe und Haltbarkeit desselben durch Vermehrung des Säuregehaltes einen wesentlichen Einfluſs. — Bussy und Buignet (1) sind mit den von Chancel angeführten Thatsachen, nicht aber mit deren Interpretation einverstanden; Sie halten das starke Gypsen des Mostes wegen der entsprechenden

(1) J. pharm. [4] I, 351.

Bildung erheblicher Mengen von saurem schwefels. Kali für bedenklich. — In einer folgenden, im Auszug nicht wiederzugebenden Abhandlung (1) besprechen Bussy und Buignet noch das Verhalten der Weinsäure zu neutralem und saurem schwefels. Kali bei Gegenwart wechselnder Mengen von Wasser und auf Zusatz verschiedener Mengen von Alkohol zu der wässerigen Lösung. Wein.

J. Nefsler (2) hat Untersuchungen einer gröfseren Zahl badischer Weine veröffentlicht und zugleich die Darstellung, Behandlung, Bestandtheile und Untersuchungsmethoden des Weins im Allgemeinen, sowie die Düngung des Weinstocks eingehend besprochen.

Th. Diez (3) stützt die Erkennung gallisirter Weine auf die Nachweisung eines (aus dem Stärkezucker stammenden) dem Dextrin ähnlichen Kohlenhydrates und auf die des gerbs. Eisenoxydes. Gallisirter Wein giebt (am reichlichsten nach vorläufigem Concentriren durch Verdampfen und Abgiefsen von den ausgeschiedenen Salzen) beim Schütteln mit dem mehrfachen Volum Alkohol einen weifsen flockigen Niederschlag, der sich durch Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker überführen läfst. Das in den Absätzen der gallisirten Weine enthaltene gerbs. Eisenoxyd verdankt seine Entstehung dem Eisengehalt der Kreide, welche bei der Darstellung des Stärkezuckers zur Sättigung benutzt wird.

A. Cotelle wurde (1864) ein Verfahren zur Darstellung von Alkohol aus Leuchtgas mittelst Schwefelsäure (4) patentirt. Nach einer darüber vorliegenden Mittheilung (5) wird das von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreite und über Schwefelsäure getrocknete Gas mittelst eines Aspirators durch senkrechte Cylinder von Glas oder Stein- Weingeist.

(1) J. pharm. [4] II, 5. — (2) Landwirthschaftliche Versuchsstationen VII, 110, 173, 258. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXIII, 267; Zeitschr. anal. Chem. IV, 242. — (4) Jahresber. f. 1855, 602 ff. — (5) Dingl. pol. J. CLXXV, 318; Chem. Centr. 1865, 688.

Weingeist. zeug mit zahlreichen, siebförmig durchlöcherten Scheidewänden gesogen, durch welche die concentrirte Schwefelsäure im feinzertheilten Zustande fliefst (das von der Schwefelsäure nicht absorbirte Gas läfst sich als Brennmaterial benutzen); aus der erhaltenen Aetherschwefelsäure wird nach dem Verdünnen der Alkohol durch einen Dampfstrom abgeschieden, und zuerst über Kalk, dann für sich rectificirt. 40 Cubikmeter Gas erfordern 1500 Kil. Schwefelsäure von 66° Baumé und liefern 1 Hectoliter (sehr unreinen) 90procentigen Alkohols; die Schwefelsäure bleibt in sehr verdünntem Zustande zurück. — F. Varrentrapp (1) besprach die Darstellung von Alkohol durch Behandlung von feinzertheiltem Holz mit Schwefelsäure und weitere Verarbeitung der zuckerhaltenden Lösung. Die nicht angegriffene Holzfaser wird als guter Holzpapierstoff verwendet.

Nach A. Boutin (2) lassen sich die schwarzvioletten Traubenfrüchte der immergrünen *Mahonia ilicifolia*, welche in Frankreich als Zierpflanze an öffentlichen Plätzen cultivirt wird, zur Gewinnung von Alkohol verwerthen. 100 Kilogrm. der süfslich-säuerlich schmeckenden Früchte liefern 85 Kilogrm. vergohrenen Saft mit 7 bis 8 pC. Alkohol, demnach 6,4 Liter absoluten Alkohol. Die öligen Samen können als Surrogat des Kaffee's benutzt werden. — C. Stammer (3) macht darauf aufmerksam, dafs für den Verkehr im Grofsen die Wägung des Weingeistes der Messung vorzuziehen ist.

Wasser. Allgemeinere Bemerkungen über den Einflufs metallischer Leitungsröhren auf die Beschaffenheit des Trinkwassers hat M. Pettenkofer (4) mitgetheilt. Roux (5)

(1) Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865, 70; Dingl. pol. J. CLXXXI, 233. — (2) J. pharm. [4] I, 128. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVI, 236. — (4) Aus Bayerisch. Kunst- und Gewerbebl. 1864, 628 in Dingl. pol. J. CLXXV, 283; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 574; Chem. Centr. 1865, 891. — (5) Compt. rend. LXI, 77; Ann. ch. phys. [4] VII, 190; Dingl. pol. J.

Wasser.

beschrieb einige Versuche, welche die bekannte Thatsache bestätigen, dafs Zink und Eisen von Wasser, welches Kohlensäure oder alkalische Chlormetalle enthält, angegriffen werden, während verzinntes Eisenblech nicht alterirt wird. Nach Langlois (1), welcher bezüglich des Eisens und Zinks ähnliche Angaben gemacht hat, enthält das durch Zinkgefäfse alterirte Wasser das Metall niemals in Lösung, sondern nur als basisch-kohlens. Salz suspendirt. Bezüglich des Blei's betrachtet Langlois auf Grund einiger Versuche den Gehalt der Wässer an doppelt-kohlens. Kalk als die einzige Ursache, welche dieses Metall, abgesehen von einem oberflächlichen Beschlag, vor dem Angriff schützt, sofern das Kalksalz die Kohlensäure gebunden halte. Der bei Abwesenheit kohlens. alkalischer Erden von lufthaltigem destillirtem oder Regenwasser aufgenommene Bleigehalt ist nach Ihm ebenfalls niemals gelöst, sondern in der Form von basisch-kohlens. Blei suspendirt, und wird, wie die Zinkverbindung, durch ein dichtes doppeltes Filter eben so gut zurückgehalten, als durch ein Kohlenfilter. In Flufswasser überzieht sich das Blei mit einer dicht anliegenden und schützenden schwärzlichen Schichte von Bleisuboxyd. F. Varrentrapp (2) hält es für das Sicherste, alles durch Blei- oder Kupferröhren geleitete Brunnenwasser vor dem Gebrauch durch Kohlenfilter fliefsen zu lassen (3).

Nach Jennet (4) zerfällt Kalialaun (und eben so Natronalaun) bei der bekannten Anwendung zur Klärung von trübem Wasser in Thonerde (wohl drittel-schwefels.

CLXXX, 182; im Ausz. J. pharm. [4] I, 99; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 88. — (1) J. pharm. [4] II, 820. — (2) Aus Mitth. für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1864, 27 in Ding. pol. J. CLXXV, 286. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1849, 629; f. 1851, 660 ff.; f. 1857, 643; f. 1863, 240. — (4) Compt. rend. LXI, 598; Instit. 1865, 321; Chem. Centr. 1866, 228; Dingl. pol. J. CLXXX, 141.

Wasser. Salz), welche die trübenden und die organischen Materien mit niederreifst, und schwefels. Alkali und Schwefelsäure, welche sich lösen und von welchen die letztere einen entsprechenden Antheil der kohlens. Salze zersetzt und dadurch den Gehalt des Wassers an Kohlensäure vermehrt. Schwefels. Thonerde ist (unter 0,7 vom Gewicht des Kalialauns) eben so wirksam; auch die saure phosphors. Thonerde zeigt ein ähnliches Verhalten, ein Theil der gefällten phosphors. alkalischen Erden wird jedoch durch die Kohlensäure wieder gelöst. Essigs. Thonerde und Eisenoxyd wirken dagegen nur langsam und unvollständig.

Varrentrapp (1) hat die mechanischen und chemischen Hülfsmittel zur Verhütung des Kesselsteins besprochen. Am zweckmäfsigsten findet Er Chlorbaryum in geringem Ueberschufs (5 Pfund genügen meistens für 100 Cubikfufs Wasser), oder noch besser schwach überschüssiges kohlens. Natron, und häufiges Ablassen des gebildeten Schlamms. Zusatz von pulverigen Substanzen ist verwerflich. v. Kletzinsky (2) hält zu demselben Zwecke Bleiessig oder Harzseife für empfehlenswerth.

Milch. J. v. Liebig (3) hat als Ersatzmittel der Frauenmilch für Säuglinge, denen diese Nahrung versagt ist, die folgende Nährflüssigkeit empfohlen. Eine halbe Unze Weizenmehl wird in 5 Unzen Kuhmilch gleichförmig vertheilt, die Mischung unter Umrühren zum Sieden erhitzt, 3 bis 4 Minuten darin unterhalten und derselben, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, eine halbe Unze Gerstenmalzmehl in 3 Grm. einer wässerigen Lösung von kohlens. Kali (1 Th. in 8 Th. Wasser) und 1 Unze Wasser vertheilt zugesetzt. Die Temperatur der Flüssigkeit soll

(1) Aus Mitth. des Gewerbevereins für das Herzogthum Braunschweig 1864, 27. — (2) In der S. 18 angeführten Schrift, 43. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXXIII, 374; Bull. soc. chim. [2] IV, 72.

nach dem Zusatz des Malzes höchstens 66° betragen. Das bedeckte Gefäfs ist dann (am besten in heifses Wasser eingesetzt) eine halbe Stunde stehen zu lassen, die dünnflüssig gewordene Mischung noch einmal zum Sieden zu erhitzen und zur Beseitigung der Kleie des Malzmehls durch ein feines Haarsieb zu giefsen. Für die Zusammensetzung dieser Suppe ging Liebig von der Annahme aus, dafs Milch.

	10 Th. Kuhmilch	1 Th. Weizenmehl	1 Th. Malzmehl	im Ganzen
an blutbildenden Bestandtheilen . .	0,40	0,14	0,07	0,61 Th.
an Wärme erzeugenden Bestandtheilen	1,00	0,74	0,58	2,32 Th.

enthalten, dem in der Frauenmilch bestehenden Verhältnifs von 1 : 3,8 entsprechend. Der zur Erreichung des Kaligehaltes der Frauenmilch nothwendige Zusatz von kohlens. (oder von $7^1/_4$ Gran doppelt-kohlens.) Kali hat zugleich den Zweck, die saure Reaction des Weizenmehls aufzuheben; das Malz erspart dem Magen des Säuglings die Verwandlung des Stärkmehls in Zucker und Dextrin und macht die Nahrung leichtverdaulich. Sie ist süfs und wenn sie zum Sieden erhitzt war 24 Stunden haltbar. Nicht gekocht gerinnt sie leicht und ohne Zusatz von kohlens. Kali kann die Mischung überhaupt nicht ohne Gerinnung zum Kochen erhitzt werden.

Payen (1) hat die folgenden Käsesorten untersucht. 1) Käse von Brie; 2) Camembert; 3) Roquefort; 4) doppelter Rahmkäse; 5) alter Käse von Neufchatel; 6) frischer Käse von Neufchatel; 7) Chester; 8) Gruyère; 9) gewöhnlicher holländischer; 10) Parmesankäse enthalten in 100 Theilen: Käse.

(1) Aus Dessen Précis théorique et pratique des substances alimentaires in Bull. soc. chim. [2] III, 282. — Vgl. auch Jahresber. f. 1849, 708.

Käse.

	I.					II.				
	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)
Wasser . . .	45,2	51,9	34,5	9,5	34,5	36,6	35,9	40,0	36,1	27,6
Stickstoffhalt. Substanzen	18,5	18,9	26,5	18,4	18,0	8,0	26,0	31,5	29,4	44,1
(Stickstoff .	2,93	3,00	4,21	2,92	3,31	1,27	4,18	5,00	4,80	7,0)
Fette . . .	25,7	21,0	30,1	59,9	41,9	40,7	26,3	24,0	27,5	16,0
Salze . . .	5,6	4,7	5,0	6,5	3,6	0,5	4,2	3,0	0,9	5,7
Org. stickstofffreie Substanzen und Verlust .	5,0	4,5	3,9	5,7	7,0	14,2	7,6	1,5	6,1	6,6

Die unter I. aufgeführten, in der Kälte und unter Bildung von Kryptogamenvegetationen erzeugten Käse reagiren insgesammt in Folge von Ammoniakgehalt alkalisch; die unter II. begriffenen sogenannten gekochten, bei welchen die Erzeugung von Kryptogamen verhindert wird, haben dagegen eben so wie frischer Käse eine saure Reaction. Der Vergleich des Fettgehaltes in 5) und 6) zeigt, wie Brassier's Versuche (S. 646), das Unbegründete von Blondeau's Angaben (1). Ein Theil des Fettgehaltes unterliegt schon beim Beginne der Käsebildung der Spaltung in Glycerin und fette Säuren.

v. Kletzinsky (2) fand in dem Fischrogenkäse, welcher von den Fischern der Dardanellen aus dem Rogen einiger Fischgattungen durch Lufttrocknung und Pressung bereitet wird:

Proteïnsubstanzen	Fette *)	Wasser-extract	Unorgan. Substanzen **)	Wasser	Summe
36,695	28,866	1,420	10,61	19,376 pC.	96,97

*) Mit Buttersäure- und Propylaminsalzen. — **) Bestehend aus in Wasser Unlöslichem (mit phosphors. Kalk und Magnesia, mit Eisenoxyd u. a.) 3,1 pC.; NaCl 2,03 pC.; phosphors. Kali 0,85 pC.; kohlens. Natron 5,13 pC.

Der gesammte Stickstoffgehalt betrug 5,56 pC., der Gehalt an Kali 0,27 pC.

(1) Jahresber. f. 1864, 623. — (2) In der S. 18 angeführten Schrift, S. 33.

F. Varrentrapp (1) hat die Bildung von Kohlensäure aus verschiedenem Brennmaterial durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft bei verschiedenen Temperaturen direct nachgewiesen. Braunkohle oxydirte sich in einem Strome von kohlensäurefreier Luft unterhalb 50° nur unerheblich, beträchtlich zwischen 50 und 100°, von 100 bis 150° aber so bedeutend, daſs bei 3monatlicher Einwirkung der gesammte Kohlenstoffgehalt verschwunden wäre. Steinkohle in gröberem und feinerem Pulver gab beim Hindurchleiten von reiner Luft (täglich etwa $2^{1}/_{2}$ Cubikfuſs für 1 Pfund Kohle) bei allen Temperaturen zwischen 0° und 180° Kohlensäure aus, geringe Mengen in niedriger, gröſsere in höherer Temperatur, und zwar in letzterem Falle, sobald die Feuchtigkeit der Kohle ausgetrieben war, unter Wärmeentwickelung, welche nicht durch den geringen Schwefelgehalt veranlaſst sein konnte, da die angewandte Steinkohle kaum 1 pC. eisenarmer Asche hinterlieſs. In 24 Stunden wurde aus einem Pfund Steinkohle 1,64 Grm. Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure ausgeschieden (das Bad war auf 160° erhitzt, die Steinkohle zeigte 170°); in 100 Tagen würde demnach über $^{1}/_{8}$ des gesammten Kohlenstoffgehaltes verbrannt sein. Bildung von Kohlenwasserstoffen war nicht nachzuweisen, wohl aber, von 140° beginnend, die der Essigsäure. — Bei feuchten Buchenholzspänen wurde die Entwickelung von Kohlensäure durch Erwärmung auf 50° bis 60° ebenfalls gesteigert, ohne daſs jedoch Wärmeentwickelung im Holz zu beobachten war. Der Verlust an Kohlenstoff betrug, auf 1 Monat berechnet, etwa 1 pC. des ganzen Gehaltes.

Brennstoffe.

(1) Mittheilungen des Gewerbevereins des Herzogthums Braunschweig 1865, 57; Dingl. pol. J. CLXXV, 156; CLXXVIII, 379; Chem. Centr. 1865, 958; 1866, 37. Varrentrapp führt noch an, daſs (abgesiebte und sorgfältig gewaschene) Gartenerde, die seit drei Jahren keinen Dünger erhalten hatte, beim Durchleiten von reiner Luft in 10 Tagen nur Spuren von Kohlensäure lieferte, merkliche wiewohl geringe Mengen dagegen bei 12° und darüber.

Brennstoffe. Da anzunehmen ist, dafs gleichzeitig etwa 0,12 pC. Wasserstoff oxydirt werden, so erklärt sich daraus die Abnahme des Brennwerthes, welche feuchtes Holz bei längerem Lagern erfährt. — G. Thompson (1) unterscheidet die Veränderung, welche die an der Luft aufbewahrte bituminöse Steinkohle durch Oxydation erfährt, als Trockenfäule (*dry rot*) von jener, welcher sie beim Lagern in grofsen Massen und im feuchten Zustande unterliegt. Bei der letzteren, welche Thomson als Nafsfäule (*wet rot*) bezeichnet, erhitze sich die Kohle in Folge eines Gährungsprocesses und werde sowohl an Kohlenstoff als an Wasserstoff ärmer. Bei verschiedenen Kohlen verläuft dieser Vorgang ungleich schnell; durchschnittlich aber verringert sich bei 6monatlichem Lagern an der Luft das Heizvermögen durch die Trockenfäule im Verhältnifs von 13 : 12, bei der Nafsfäule in viel höherem Grade.

Commines de Marsilly (2) hat die Vorgänge bei der Verbrennung von Coaks und Steinkohlen in den Heerden der Locomotiven und fixen Dampfmaschinen durch die Analyse der Verbrennungsgase untersucht. — Paul (3) und Richardson (4) machten Mittheilung über die Anwendung von Petroleum als Heizmaterial für Dampfkessel. — Bolley (5) beschrieb ein für die technische Bestimmung des Heizeffectes der Brennmaterialien geeignetes Calorimeter (einen ringförmigen Dampfkessel mit innerem Verbrennungsraum). Es werden bestimmt : das Gewicht des verbrannten Brennmaterials und das Volum der zuströmenden Luft, das Gewicht und die Erwärmung des Wassers im Dampfkessel und in dem Kühlapparat, durch welchen die Verbrennungsproducte streichen, das

(1) Aus London Journal of arts, Juni 1865, 321 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 161. — (2) Compt. rend. LX, 216; Bull. soc. chim. [2] III, 223. — (3) Chem. News X, 292; XI, 63. — (4) Chem. News XI, 89. — (5) Aus Schweizer. polytechn. Zeitschrift X, 18 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 284; Bull. soc. chim. [2] III, 447.

Gewicht des verdampften Wassers und die Temperatur der Verbrennungsgase bei ihrem Austritt.

G. Thenius (1) hat Holztheer von der Meilerverkohlung mit dem von der Holzgasdestillation stammenden verglichen. Meilertheer ist gelbbraun bis schwarz, syrupdick, zuweilen griefslich, von mildem Geruch; er hinterläfst bei der Destillation ein plastisches Pech. Gastheer ist dünnflüssig, völlig schwarz, im Geruch dem Steinkohlentheer ähnlich, und liefert ein sprödes, nur zu Asphaltlack anwendbares Pech. In dem Gastheer scheint in Folge der angewandten höheren Temperatur mehr Naphtalin, in dem Holztheer mehr Paraffin enthalten zu sein. Bei der Destillation wurden erhalten aus 100 Th. :

Leuchtstoffe. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

	Meilertheer		Gastheer	
	Niederösterreichischer aus Schwarzföhren	Böhmischer	von Linz	von Salzburg
Spec. Gew.	1,075	1,116	1,160	1,180
	Th.	Th.	Th.	Th.
Essigs. Wasser	20	10	7	20
Leichtes Oel	(sp. G. 0,966) 10	(sp. G. 0,977) 15	(sp. G. 1,014) 11	(sp. G. 1,012) 10
Schweres Oel	(„ „ 1,014) 15	(„ „ 1,021) 15	(„ „ 1,029) 20	(„ „ 1,022) 15
Pech . . .	50	65	60	45
Verlust . .	5	5	2	10

Die leichten Oele des Schwarzföhrentheers lieferten durch wiederholte Behandlung mit Natronlauge und concentrirte Schwefelsäure und fractionirte Destillation Producte vom spec. Gew. 0,660 bis 0,985, die noch nicht näher untersucht sind (2).

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 311. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 526.

Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Thenius (1) hat ferner Versuche über die directe Erzeugung von Theer aus Steinkohle durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (wobei auf die Gewinnung von Leuchtgas verzichtet wird) beschrieben. Die Ausbeute an Theer, welche bei der trockenen Destillation 5,5 pC. betrug, steigerte sich bei der Destillation derselben Steinkohle mit Wasserdampf auf 6,8 pC.; das in dem so dargestellten Theer enthaltene (aber nicht aus allen Steinkohlen zu gewinnende) Paraffin soll einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als das des Braunkohlentheers. Es ergaben I. Steinkohlentheer von der Leuchtgasbereitung; II. ebensolcher, als Hauptproduct durch trockene Destillation, und III. durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen, in 100 Th.:

	I.	II.	III.
Ammoniakwasser	4,00	4,00	6,22
Rohes leichtes Oel, spec. Gew. 0,900	4,00	30,32	25,34
Rohes schweres Oel, spec. Gew. 1,020	32,00	38,13	32,53
Paraffinh. Oel	—	—	13,68
Asphalt	56,00	18,75	16,03
Gase und Verlust	4,00	8,80	6,20

J. Young (2) beschrieb einen Apparat zur Destillation von bituminöser Kohle; H. Vohl (3) einen (dem von Mohr zur Rectification des Aethers angewandten ähnlichen) Apparat zur Destillation der rohen Theeröle und zur fractionirten Condensation der Producte, von welchen die schwereren und leichteren gleichzeitig und gesondert aufgesammelt werden. — Breitenlohner (4) besprach die Aufbereitung der Torföle, insbesondere, daſs das Durch-

(1) Aus Deutsche Industriezeitung 1865, 292 in Chem. Centr. 1865, 715; J. pharm. [4] II, 413. — (2) Aus Mechanic's Magazine, April 1865, 285 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 364. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVII, 133 mit Abbildungen; Zeitschr. anal. Chem. IV, 249. — (4) Dingl. pol. J. CLXXV, 392.

leiten der schweren Oele in Dampfform durch glühende Röhren zur Darstellung leichterer Oele günstige Resultate liefert. Derselbe machte eingehende Mittheilungen (1) über die Gewinnung des bei der Aufbereitung des Torftheers in der Säure und den Laugen bleibenden Antheils von Paraffin und Oelen. Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

Auch H. Vohl (2) hat die Zersetzung der schweren Oele aus Petroleum und aus dem Theer von Torf, Braunkohlen und ähnlichen Substanzen zur Erzeugung leichterer Beleuchtungsöle eingehend erörtert. Er fand bei einer Reihe von Versuchen, bezüglich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, indem Er 1) die Oele mit 5 pC. Schwefelsäure von 66° Baumé, oder 2) mit 5 pC. Natronlauge von 1,72 spec. Gew. destillirte, oder dieselben 3) in Dampfform durch eine auf 500 bis 550° erhitzte eiserne Röhre, oder endlich 4) durch glühenden Kalk leitete und die verdichteten Producte in bekannter Weise reinigte, dafs die Ausbeute nicht lohnend und die Zersetzung daher technisch nicht ausführbar ist (3).

H. Letheby (4) hat die Reinigung, Zusammensetzung und Prüfung des Leuchtgases besprochen, und die Bedin- Leuchtgas.

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 459; Chem. Centr. 1865, 545. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVII, 58; Bull. soc. chim. [2] IV, 302. — (3) Vohl hat auch die Producte untersucht, welche aus reinen (aus dem schweren amerikanischen Erdöl dargestellten) Hydrüren bei dem Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende schmiedeeiserne Röhren erhalten werden. *Benylwasserstoff*, $C_{30}H_{32}$, lieferte 75 pC. eines gelbbraunen Oeles, das sich nach der Reinigung zum gröfseren Theil aus *Rutylwasserstoff*, $C_{20}H_{22}$, zum kleineren aus unzersetztem Benylwasserstoff bestehend erwies. Aus *Myristylwasserstoff*, $C_{28}H_{30}$, wurde bei gleicher Behandlung *Pelargylwasserstoff*, $C_{18}H_{20}$; aus *Cocinylwasserstoff*, $C_{26}H_{28}$, *Caprylwasserstoff*, $C_{16}H_{18}$, erhalten. Die bei allen diesen Zersetzungen entwickelten Gase bestanden vorwiegend aus Elayl, zum kleineren Theil aus Acetylen und Sumpfgas, mit geringen Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Amylwasserstoff aus amerikanischem Erdöl lieferte reichlich 20 pC. Acetylen, so dafs die Zersetzung des Erdöls die ausgiebigste Quelle für diesen Kohlenwasserstoff bietet. — (4) Pharm. J. Trans. [2] VII, 281, 326.

Leuchtgas. gungen erörtert (1), von welchen die erfolgreiche Kohlung schwach leuchtenden Gases (durch Imprägnirung mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen) abhängig ist. — Um einen Gehalt des Leuchtgases an Schwefelkohlenstoff zu beseitigen, läfst L. Thompson (2) dasselbe mit Wasserdampf durch ein rothglühendes Rohr und sodann zur Absorption von gebildetem Schwefelwasserstoff und Kohlensäure durch gewöhnliche Kalkreiniger strömen. Bezüglich eines von Rüdorff (3) beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung kleiner Mengen von Kohlensäure im Leuchtgas vgl. S. 697.

Nach einer Angabe von Archereau (4) wird die Intensität der Lichtentwickelung bei der Verbrennung von Leuchtgas durch Zufuhr von Sauerstoff in dem Grade gesteigert, dafs zwei Liter Leuchtgas und ein Liter Sauerstoff hinreichen, um während einer Stunde den Lichteffect einer Wachskerze zu erhalten, während bei der Verbrennung in Luft 16 Liter Leuchtgas erforderlich sind.

Magnesiumlicht. E. Frankland (5) hat die eventuelle Anwendbarkeit des Magnesiumlichtes zur Beleuchtung erörtert. Vgl. S. 96 und 172.

Fette. H. L. Buff (6) beschrieb einen Apparat zum Ausschmelzen des Rohtalgs durch Wasserdampf von 4 bis 5 Atmosphären Druck.

Zur Reinigung des rohen Knochenöls erhitzt Dullo (7) dasselbe mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure (250 bis 1000 Grm. auf 100 Kil. Oel) in einem kupfernen Kessel, in welchen Zinkplatten gelegt werden, auf 40°. Die fremden Substanzen scheiden sich als Schaum ab.

(1) Chem. News XI, 126; Dingl. pol. J. CLXXVII, 180. — (2) Chem. News XI, 65; aus London Journal of arts, Febr. 1865, 65 in Dingl. pol. J. CLXXV, 480; Chem. Centr. 1865, 686. — (3) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1865, Nr. 8 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 448. — (4) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1865, Nr. 19 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 57; Chem. Centr. 1865, 1001. — (5) Aus London Journal of gazlighting, Februar 1865 in Bull. soc. chim. [2] III, 391; J. pharm. [4] II, 327. — (6) Aus Mittheil. des hannoverschen Gewerbevereins 1864, 275 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 148. — (7) Aus Deutsche Gewerbezeitung 1865, Nr. 9 in Bull. soc. chim. [2] IV, 233.

Fette.

A. Adriani (1) machte Mittheilung über das durch Auspressen der Baumwollsamen in der Wärme erhaltene, 15 bis 18 pC. vom Gewicht derselben betragende fette Oel. Es gehört den trocknenden Oelen an. Im rohen Zustand ist es dunkel braunroth gefärbt, vom spec. Gew. 0,9307 bis 0,9317 und erstarrt bei — 2° bis — 3°. In Alkohol ist es nicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure, alkalischen Laugen und Oxydationsmitteln zeigt es eigenthümliche rothe bis purpurrothe Färbungen. Das durch Behandeln mit Wasserdampf und nachheriges Waschen mit alkalischer Lauge gereinigte Oel hat das spec. Gew. 0,9265 bei 16°, erstarrt bei + 2° bis 0° und ist in Farbe, Geruch und Geschmack dem Olivenöl ähnlich, zu dessen Verfälschung es benutzt werden soll. Der an der Luft leicht veränderliche Farbstoff des rohen Oels stammt aus dem Samenkern, und kann im reinen Zustand, in welchem er eine gelbgrüne Farbe hat, durch Behandeln der Samen mit Alkohol und Verdunsten des Auszugs im leeren Raum erhalten werden.

Verseifung.

Mège-Mouriès (2) hat weitere Mittheilungen über die Vorzüge des von Ihm beschriebenen Verseifungsverfahrens (3) zur Gewinnung von Stearinsäure und Oleïnsäure gemacht. De Milly (4) sieht dagegen in diesem Verfahren, wenigstens für die Darstellung der Säuren, einen Rückschritt, sofern es kostspieliger ist als das gewöhnliche und kein Glycerin liefert. A. Legrand (5) findet dasselbe auch zur Fabrikation von Seife, hauptsächlich wegen unvollständiger Bindung der Säuren und dadurch verursachter Leichtlöslichkeit und mangelnder Halt-

(1) Chem. News XI, 5, 94; aus Deutsche Industriezeitung 1865, 15 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 238; Chem. Centr. 1865, 766. — (2) Compt. rend. LX, 785; Dingl. pol. J. CLXXVII, 160. — (3) Jahresber. f. 1864, 809. — (4) Aus Bulletin de la société d'encouragement 1864, XI, 406 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 145; Chem. Centr. 1865, 669. — (5) Aus Bulletin de la société d'encouragement 1864, XI, 410 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 151; Chem. Centr. 1865, 669.

Verseifung. barkeit, unzweckmäßsig. — Fr. Knapp (1) kam bei Versuchen über das Wesen des von Mège-Mouriès beschriebenen tropfenförmigen Zustandes der Fette und dessen Rolle bei der Verseifung zu folgenden, mit Mège-Mouriès' Angaben im Einklang stehenden Resultaten. Zerreibt man geschmolzenen Talg im Mörser mit Stärkegummi und Wasser, so erhält man eine gleichförmige dünnflüssige Emulsion, aus welcher sich in der Ruhe der Talg an der Oberfläche als rahmartige Schicht abscheidet. Befreit man denselben durch Schütteln mit Wasser von anhaftendem Gummi, so erscheint die milchige Mischung unter dem Mikroscop als ein Haufwerk sehr kleiner kugelrunder durchsichtiger Körperchen mit etwas höckeriger Oberfläche; ihr Durchmesser übersteigt im Allgemeinen nicht den der Stärkmehlkörnchen von Hülsenfrüchten. In Form dieser Emulsion ist der Talg vollkommen haltbar (nach 10monatlicher Aufbewahrung zeigte er sich noch frisch). In Natronlauge zertheilt bildet das emulsirte Fett bei 45 bis 60° in wenigen Stunden, in der Kälte nach etwas längerer Zeit eine zusammenhängende aufschwimmende Schicht von Seife, und zwar sowohl mit einer concentrirteren als mit einer verdünnten (3procentigen) Lauge; kleine Mengen von unverseiftem Fett bleiben jedoch stets eingeschlossen. Die mikroscopische Beobachtung zeigt, dafs zwischen jedem einzelnen Talgkörnchen und der Lauge ein lebhafter Austausch der Bestandtheile stattfindet, und dafs der Angriff der Lauge, selbst wenn diese concentrirter ist und daher eine Seifenhülle um das Talgkorn bildet, dennoch durch Diffusion bis in dessen Inneres dringt. Die leichte und schnelle Verseifbarkeit der Fette im tropfenförmigen Zustand beruht demnach auf ihrer mikroscopischen Vertheilung; sie findet in gleicher Weise bei ätheri-

(1) Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig 1865, 77; Dingl. pol. J. CLXXX, 309; Zeitschr. Chem. 1866, 377; Chem. Centr. 1866, 536.

schen Lösungen statt, und erfolgt augenblicklich in Flüssigkeiten, welche Fett, Lauge und Seife gleichmäfsig auflösen (giefst man eine alkoholische Lösung von Ricinusöl in eine alkoholische Natronlösung, so wird die Mischung durch Wasser nicht mehr gefällt), oder wenn die angewandte Base keine gallertige, sondern eine pulverförmige oder flockige Seife bildet (schüttelt man Talgemulsion mit klarem Kalkwasser oder Bleiessig, so erfolgt sogleich Gerinnung durch Bildung von Kalk- oder Bleiseife). Bei dem gewöhnlichen Verfahren der Seifensieder wird das Fett im Anfang ebenfalls emulsirt und bei längerem Stehen in der Kälte nahezu vollständig verseift; wenn gleichwohl in der Wärme die Verseifung nur langsam und schwierig erfolgt, so hängt diefs davon ab, dafs die Seifenhüllen der einzelnen Tröpfchen schmelzen und die feine Vertheilung des Fettes wieder aufgehoben wird. Die weitere Einwirkung wird alsdann hauptsächlich durch die Löslichkeit der Fette in der schon gebildeten heifsen Seife vermittelt. Es erscheint demnach unter allen Umständen vortheilhaft, das durch die Lauge emulsirte Fett zuerst in gelinder Wärme sich selbst zu überlassen. Weitere Untersuchungen dieses Gegenstandes hat Knapp sich vorbehalten. Verseifung.

J. Stas (1) hat die gebräuchlichen Methoden der Gewinnung fetter Säuren eingehend besprochen und die über die Zersetzung der Fette durch Schwefelsäure vorliegenden abweichenden Angaben durch eigene Versuche in grofsem Mafsstabe mit folgendem Resultat geprüft. Von allen Fetten wird nach Stas Palmöl am leichtesten, Talg am schwierigsten durch Schwefelsäure verseift, ein Zusatz des ersteren erleichtert die Zersetzung der übrigen Fette. Durch kürzeren Contact derselben mit der concentrirten Säure ist die Verseifung selbst bei 100° nur

(1) Auszug aus einem Bericht über die Londoner Industrie-Ausstellung von 1862, aus schweizerische polytechn. Zeitschrift IX, 138 in Dingl. pol. J. CLXXV, 68; Chem. Centr. 1865, 262, 283.

Verseifung. unvollständig, sie wird aber durch nachheriges mehrstündiges Sieden mit Wasser nahezu vollständig. Eine theilweise Zerstörung der Fette durch die Schwefelsäure ist dabei nicht zu vermeiden. Steigt die Temperatur nicht über 80°, so bleibt das Zersetzungsproduct in der fetten Säure gelöst; es ist in diesem Falle ein weicher elastischer Körper, der durch alkalische Verseifung nicht zerlegt werden kann. Wird über 100° erhitzt, so scheidet sich dasselbe als harter Theer (1 bis 1½ pC. vom Gewicht des Fettes betragend und mit der Menge der Schwefelsäure und der Temperatur steigend) ab, welchem durch Naphta oder Schwefelkohlenstoff fette Säuren entzogen werden können. — In der Industrie wird die Verseifung der Fette durch Schwefelsäure nach zwei Methoden ausgeführt: 1) durch längeres Erhitzen derselben mit 7,5 bis 37 pC. der concentrirten Säure, wobei man die Temperatur steigert, wenn die Menge der Säure verringert wird; oder 2) durch minutenlangen Contact mit der concentrirten Säure und nachheriges längeres Sieden mit Wasser. Bezüglich der ersteren Methode stellte Stas folgenden Versuch an. 1500 Kil. reiner Talg (vom Schmelzpunkt 32°) wurden mit 240 Kil. Schwefelsäure von 42° Baumé (8 pC. 66grädiger Säure entsprechend) unter beständigem Umrühren zuerst 10 Stunden zwischen 105 und 110°, sodann 16 Stunden auf 115 bis 118° erhitzt (bei dieser Temperatur trat bräunliche Färbung des Fettes und der Geruch nach Acroleïn und schwefliger Säure auf) und nachdem der gebildete Theer sich in der Ruhe abgeschieden hatte, die Masse mit dem halben Volum kochenden Wassers gemischt und drei Stunden auf 100° unterhalten (hierbei wurde auf's neue schweflige Säure und Acroleïn gebildet und Theer abgeschieden). Der gesammte Theer wurde mit Sägespänen eingetrocknet und mit Naphta ausgezogen; der Auszug hinterließ beim Verdunsten 37,5 Kil. schwarzgefärbte Fettsäuren vom Schmelzpunkt 46°,5. Das Gewicht der durch Decantiren getrennten gewaschenen und getrock-

neten Fettsäuren (vom Schmelzp. 42°,8 bis 43°) betrug 1305 Kil., im Ganzen waren demnach 89,5 pC. an rohen Säuren erhalten worden. Durch Destillation im Dampfstrom bei 225 bis 240° lieferten dieselben 1264,5 Kil. krystallinischer Fettsäuren vom Schmelzp. 42° bis 42°,5, 94 pC. vom Gewicht der rohen Säuren und 81,31 pC. des Talgs entsprechend. Bezüglich der zweiten Methode suchte Stas die Grenze der möglichen Ausbeute bei Anwendung von mäfsig verdünnter Säure zu bestimmen. Es gelang Ihm die Verseifung (von 1000 Kil. Fett, zur Hälfte Talg, zur Hälfte Palmöl) noch vollständig durch 6- bis 8stündiges Erhitzen auf 110 bis 115° mit 10 bis 12,5 pC. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,38 (4,8 bis 6 pC. 66grädiger Säure entsprechend); sie lieferte bei gleicher weiterer Behandlung wie oben 90 bis 91,7 pC. vom Gewichte des Fettes bei 225 bis 250° destillirter Fettsäuren. — Da bei der Kalkverseifung 95 bis 96 pC. Fettsäuren erhalten werden, so beträgt der (zum Theil durch die Einwirkung der Schwefelsäure, zum Theil durch die Destillation veranlafste) Verlust bei der Verseifung durch concentrirte Säure 12 pC. (im Fabrikbetriebe kann sich derselbe auf 20 pC. steigern), bei der Verseifung durch verdünntere immer noch etwa 5 pC. — Stas beobachtete bei der Destillation aller noch nicht destillirten fetten Säuren, mochten dieselben fest oder flüssig, durch alkalische oder saure Verseifung erhalten sein, das Verschwinden eines etwa 5 pC. betragenden, bei höherer Temperatur aber beträchtlicheren Antheils, verbunden mit kleinen Aenderungen in den Eigenschaften des Destillates; bei bereits einmal destillirten Säuren ist der Verlust dagegen unerheblich. Palmitinsäure (und Margarinsäure) destillirt nach Stas mit Wasserdampf bei 170 bis 180°, Oelsäure bei 200°, Stearinsäure bei 230°, wobei das Verhältnifs des destillirten Wassers zur Fettsäure = 7 : 1 ist. So lange die Temperatur 240° nicht übersteigt, sind $^4/_5$ des Destillates ungefärbt; über 260° nimmt dasselbe eine gelbliche Färbung an, bei 320°

Verseifung.

Verseifung. wird es gelbbraun. Stas ist der Ansicht, dafs Oelsäure und Stearinsäure überhaupt nicht unzersetzt destillirbar sind; bei etwa 300° werden sie aber in bedeutendem Grade unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen und unter Bildung gefärbter Producte zerlegt, welche nur durch längere Behandlung mit Wasserdampf und nochmalige Destillation (mit einem Verlust von 5 bis 10 pC.) gereinigt werden können. Wenn gleichwohl bei der gewöhnlichen Fabrikation so hohe Destillationstemperaturen in Anwendung kommen, so beruht diefs darauf, dafs die rohen Fettsäuren zuweilen noch 25 bis 30 pC. unzersetztes Fett enthalten, dessen Verseifung dem Wasserdampf übertragen wird und durch diesen für Palmöl erst bei 290°, für Talg bei 315 bis 320° erfolgt. — Stas empfiehlt als das zweckmäfsigste Verfahren, das rohe schwarzgefärbte, bei der sauren Verseifung erhaltene Säuregemisch für sich durch Pressen in feste und flüssige Producte zu scheiden, diese bei einer möglichst niedrigen Temperatur gesondert zu destilliren und den Rückstand im Destillirapparat einer nochmaligen Verseifung zu unterwerfen. Die Ausbeute beträgt bei der Kalkverseifung 45 bis 47 pC. an festen, und 46 bis 48 pC. an flüssigen Säuren. Durch saure Verseifung und Destillation erhielt Stas 1) aus Talg 84,5 pC. destillirter Säuren vom Schmelzp. 42 bis 42°,5, welche durch wiederholtes kaltes und warmes Auspressen 55 pC. Säuren vom Schmelzp. 51° und 6 pC. vom Schmelzp. 47°,7, im Ganzen also 61 pC. vom Schmelzp. 50°,6 lieferten; 2) aus Palmöl mit Talg 91,7 pC. destillirter Fettsäuren, und daraus 53 pC. vom Schmelzp. 51°,3 und 8,6 pC. vom Schmelzp. 43°,5, im Ganzen 61,6 pC. Säuren vom Schmelzp. 50°,1; die flüssigen Producte enthielten gleichfalls noch feste Säuren von niederem Schmelzpunkte, sie erstarrten allmälig bei 10°. Die Mehrausbeute an festen, zur Kerzenfabrikation geeigneten Säuren bei der sauren Verseifung und Destillation gegenüber der alkalischen, beträgt daher 13 bis 15 pC., oder auf die festen Säuren berechnet 30 pC.,

und dieser bedeutende Vortheil giebt dem ersteren Verfahren, trotz der angeführten Verluste und trotz des Umstandes, daſs die festen Säuren einen etwa um 3° niedrigeren Schmelzpunkt haben, ein unbestreitbares Uebergewicht über die ältere Methode.

Fette Säuren.

Die Angabe von Buff (1), daſs die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf zwischen 293 und 295° erfolge und daſs die destillirten festen Fettsäuren krystallinischer, weicher, weniger dicht, nicht so durchscheinend und nicht so politurfähig als die (durch Verseifung mit Kalk dargestellten) nicht destillirten seien, berichtigt L. Dankswerth (2) in Uebereinstimmung mit Stas' Beobachtungen (S. 847) dahin, daſs die durch Verseifung mit Schwefelsäure abgeschiedenen und gewaschenen Säuren zwischen 240 und 260° destilliren (bei 293° erfolge theilweise Zersetzung unter Bildung gelber schmieriger Producte) und daſs die destillirten Säuren eine reinere bläulichweiſse Farbe und gröſsere Durchsichtigkeit haben, als die nichtdestillirten. Die gröſsere Härte und Politurfähigkeit der letzteren ist nach Ihm von einem geringen Kalkgehalt abhängig und kann den destillirten durch Kochen mit wenig schwachem Kalkwasser ebenfalls ertheilt werden.

Anwendung der Pflanzenfaser und des Kautschuks. Bleichen. Baumwolle.

H. Caro und W. Dancer (3) fanden bei der Untersuchung eines mit Mustern in Blau und Weiſs bedruckten und mit kiesels. Natron imprägnirten Baumwollenzeugs, das mehrere Jahre in Ballen verpackt gewesen und feucht und morsch geworden war, das kiesels. Natron in freies Natron und saures kiesels. Natron, z. Th. auch freie

(1) In der Jahresber. f. 1864, 808 angeführten Dissertation. — (2) Dingl. pol. J. CLXXVII, 159. — (3) Aus London Journal of arts, Mai 1865, 298 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 304.

Baumwolle. Kieselsäure zerlegt, und leiten die Veränderung der Baumwollenfaser von der Einwirkung des freien (oder kohlens.) Alkali's ab. Im Inneren der Ballen war das Wasserglas nicht zersetzt und die blauen Muster nicht verändert, die weifsen dagegen sehr mürbe, was Caro und Dancer durch die Umsetzung zwischen dem aufgedruckten schwefels. Bleioxyd und dem kiesels. Natron und die Krystallisation des gebildeten schwefels. Natrons in den Zellenräumen erklären. F. Crace Calvert (1) ist bezüglich desselben Gegenstandes der Ansicht, dafs die Zersetzung des kiesels. Natrons theilweise durch die Faser selbst veranlafst worden sei, dafs die Zerstörung der Faser zum Theil von der directen Einwirkung von kohlens. Natron, zum Theil von der mit der Bildung dieses Salzes und der Abscheidung der Kieselsäure verbundenen Ausdehnung abhänge; und dafs diese in den nicht mit Indigo imprägnirten weifsen Fasern in höherem Grade stattgefunden habe. Die schädliche Einwirkung concentrirter Lösungen von kiesels. Natron auf Baumwolle beim Aussetzen an die Luft hat Calvert noch durch einen besonderen Versuch constatirt.

Erkennung von Baumwolle in leinenen Geweben. Das sicherste Verfahren zur Nachweisung von Baumwolle in leinenen Geweben besteht nach R. Böttger (2) darin, einen etwa 3 Zoll langen und halb so breiten Streifen der zu prüfenden Leinwand bis auf 4 Linien auszufasern, zur Hälfte in eine weingeistige Lösung von Anilinroth (10 Gran krystallisirtes Fuchsin in 2 Unzen gewöhnlichen Weingeists) einzutauchen, abzuwaschen und hierauf höchstens 3 Minuten lang in gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit einzulegen. Die freien Baumwollenfäden

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 70; Chem. News XI, 118; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 307; Chem. Centr. 1865, 978. — (2) Aus polytechn. Notizblatt 1865, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CLXXV, 228; Zeitschr. anal. Chem. IV, 289; Chem. Centr. 1865, 320; Bull. soc. chim. [2] IV, 66; J. pharm. [4] II, 316.

entfärben sich schnell vollständig, während die Leinenfäden ihre rosenrothe Farbe bewahren. Solche gefärbte Proben lassen sich am besten in verdünnter Sodalösung conserviren.

Nach einer vorliegenden Mittheilung (1) erhält Holz durch längeres Injiciren von verdünnter Salzsäure unter einem Druck von 2 Atmosphären in die mit der Rinde versehenen Stämme, nachheriges Auswaschen mit Wasser in derselben Weise und Trocknen mittelst eines durchgetriebenen Luftstroms von 37° eine vorzügliche Plasticität. Im feuchten Zustande läfst sich solches mit Salzsäure behandelte Holz auf $^1/_{10}$ seines ursprünglichen Volums zusammenpressen. Holz.

Stev. Macadam (2) fand die zur Papierfabrikation benutzte Espartofaser (spanisches Gras) in 100 Th. bestehend aus: Spanisches Gras. (Esparto.)

Wasser	Stärke, Gummi, Zucker	Albuminsubstanzen	Oel	Holzfaser	Aschenbestandtheile	Summe
9,62	22,37	5,46	1,23	56,28	5,04	100,00.

Mechanisch und durch 6stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge gereinigt, bleibt die Faser als weiche geschmeidige braungefärbte Masse zurück, die nach sorgfältigem Auswaschen in ähnlicher Weise wie Lumpen zu (sehr brüchigem) Papier verarbeitet werden kann, aber stärkeres Bleichen erfordert. Gewöhnlich dient jedoch der daraus erhaltene Zeug nur als Zusatz zu einem gleichen Gewicht Zeug aus Lumpen. Papier.

F. Varrentrapp (3) hat die Ersatzmittel der Lumpen zur Papierfabrikation besprochen. Von den bis jetzt

(1) Aus Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1865, 502 in Bull. soc. chim. [2] IV, 410. — (2) Chem. News XII, 151; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 398; Chem. Centr. 1866, 304; Bull. soc. chim. [2] V, 478. — (3) Aus Mittheilungen des Gewerbevereins für das Herzogthum Braunschweig 1864, 17 in Dingl. pol. J. CLXXV, 106. — Wiederhold besprach (Dingl. pol. J. CLXXVI, 482; Bull. soc. chim. [2] IV, 238) die Anwendung von Holzstoff, wie er zur Papierfabrikation dient, statt des Papier mâché zur Fabrikation geprefster Gegenstände.

Papier.

versuchsweise als Zusatz angewandten Mineralsubstanzen findet Er für gewisse Sorten Papier den schwefels. Baryt, in der Masse selbst aus Chlorbaryum und schwefels. Natron gefällt, zweckmäfsig.

S. Schapringer (1) benutzt eine erwärmte saure Lösung von schwefels. Anilin, um eine Beimischung von Holzstoff, Stroh, Kokosfaser und ähnlichen Stoffen im Papier nachzuweisen. Taucht man das zu prüfende Papier in eine solche Lösung, so verrathen sich alle diese Substanzen durch ihre augenblickliche citrongelbe Färbung, während die reine Hanf-, Flachs- und Baumwollenfaser (auch in ungebleichtem Zustand) sich nicht ändern. Zu beachten ist jedoch, dafs die holzigen Theile des Flachs- oder Hanfstengels (wie sie aus Bindfaden und Packleinwand in geringe Papiersorten übergehen) ebenfalls gelb gefärbt werden. — J. Wiesner (2) hält die mikroscopische Untersuchung für den allein zuverlässigen Weg zur Ausmittelung der Pflanzenfasersorte, aus welcher ein Papier besteht.

Gechlorter Kautschuk als Surrogat für Horn.

F. und Th. Hurtzig (3) machten Mittheilung darüber, wie sich aus Kautschuk oder Guttapercha (durch Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, Abwaschen des gebildeten hellgelben Teiges mit Alkohol und Incorporiren weifser oder gefärbter pulveriger Substanzen) Surrogate des Horns, Elfenbeins, Ebenholzes u. s. w. darstellen lassen.

Bleichen.

Ein für Bayern patentirtes Verfahren zum Bleichen vegetabilischer Fasern und Gewebe besteht nach einer vorliegenden Mittheilung (4) darin, die Stoffe zuerst mit Schwefelwasserstoff im Entwickelungszustand in Berührung

(1) Zeitschr. Chem. 1865, 694; Zeitschr. anal. Chem. IV, 249; Chem. Centr. 1865, 623. — (2) Dingl. pol. J. CLXXV, 225 mit Abbild.; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IV, 250. — (3) Aus Bayerisch. Kunst- und Gewerbeblatt 1865, 273 in Bull. soc. chim. [2] IV, 282. — (4) Aus Bayerisch Kunst- und Gewerbeblatt 1865, 25 in Chem. Centr. 1865, 825.

zu bringen (durch Eintauchen in Lösungen von Einfach- oder Mehrfach-Schwefelalkalimetallen und Zusatz von verdünnter Säure) und die so vorbereiteten wohl gewaschenen Gewebe mit oxydirenden oder chlorirenden Mitteln zu behandeln. — F. Varrentrapp (1) hat ein Verfahren zum Reinigen und Bleichen vergilbter Drucke und Kupferstiche (mittelst unterchlorigs. Natron und verdünnter Schwefelsäure, oder mittelst schwefliger Säure) beschrieben.

Färberei. Beizen und Zusätze.

Zur Darstellung des arsens. Natrons löst Higgins (2) die arsenige Säure in Natronlauge, dampft mit salpeters. Natron ein und calcinirt die Mischung im Flammenofen (die entweichenden Gase enthalten Ammoniak und salpetrigs. Dämpfe, aber kein Arsen). Der Glührückstand wird in einer Lösung von kohlens. Natron aufgenommen und durch Verdunsten das Salz $AsO_5, 2NaO, HO + 24HO$ krystallisirt erhalten. R. Wagner (3) empfiehlt zu demselben Zwecke die nach der Gleichung: $AsO_3 + 5(CaO, HO) + 2J = AsO_5, 3CaO + 2CaJ + 5HO$ erfolgende Einwirkung des Jods auf arsenige Säure und Kalkhydrat. Das in Lösung bleibende (in der Photographie angewandte) Jodcalcium wird von dem unlöslichen arsens. Kalk getrennt und dieser durch eine Lösung von kohlens. Natron in der Siedehitze zersetzt.

Thonerde wird nach Dullo (4) in einer zum Vermischen mit Farben geeigneten Form erhalten, indem man

(1) Aus Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig in Dingl. pol. J. CLXXVI, 56; Chem. Centr. 1865, 649. — (2) Dingl. pol. J. CLXXIV, 323; aus polytechn. Centralbl. 1865, 141 in Chem. Centr. 1865, 400. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVI, 184; Chem. Centr. 1865, 670; Bull. soc. chim. [2] III, 464. — (4) Aus Deutsche illustrirte Gewerbezeitung 1865, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 322; Chem. Centr. 1865, 828; Bull. soc. chim. [2] V, 78.

einer Lösung von Alaun mit wenig schwefels. Kupferoxyd Zinkspäne zusetzt (das metallisch gefällte Kupfer befördert die Auflösung des Zinks und die Fällung der Thonerde). Die Einwirkung ist vor der zuletzt erfolgenden Abscheidung von etwa vorhandenem Eisenoxyd und von basisch-schwefels. Zinkoxyd zu unterbrechen.

Anilinfarbstoffe. (Chlorzinkanilin.) H. Vohl (1) hat über die Darstellung des reinen und salzs. Chlorzinkanilins (2) und ihre Verwendung zur Gewinnung von Anilinfarbstoffen berichtet. Beide Verbindungen lassen sich direct aus Nitrobenzol erhalten, indem man 12,3 Th. desselben, in Weingeist gelöst, mit 20 Th. granulirtem Zink und 75 Th. Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht in einem Kolben unter Zurückfliefsenlassen der condensirten Dämpfe so lange erhitzt, bis alles Zink gelöst ist. Setzt man der Mischung überschüssige Salzsäure zu und destillirt den Alkohol ab, so krystallisirt beim Erkalten die salzs. Verbindung ($C_{12}H_7N$, ZnCl), HCl + HO in farblosen, an der Luft sich rasch violett färbenden Nadeln, die bei 105° ihr Krystallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen in salzs. Anilin und violett gefärbtes Chlorzink zerfallen. Das Salz ist in Wasser und Weingeist leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt. Zur Darstellung des reinen Chlorzinkanilins setzt man statt der Salzsäure 14,5 Th. kohlens. Natron und 4 Th. 90procent. Weingeist zu, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Die bei der Abkühlung anschiefsende, durch Umkrystallisiren aus 90procent. Weingeist zu reinigende Verbindung bildet wasserfreie farblose Nadeln, welche beim Erhitzen zuerst verknistern, später schmelzen und unter Verflüchtigung des Anilins reines Chlorzink hinterlassen; die wässerige Lösung wird besonders leicht in der Wärme unter Abscheidung einer schwerlöslichen Zinkverbindung

(1) Dingl. pol. J. CLXXV, 211; Zeitschr. Chem. 1865, 517; Chem. Centr. 1865, 292; Chem. News XI, 256. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 411.

zersetzt. — Anilinroth (Fuchsin) bildet sich beim Erhitzen von 16 Th. trockenem Chlorzinkanilin mit 7,2 bis 8 Th. trockenem salpeters. Quecksilberoxyd (oder besser gleichen Theilen Oxydul- und Oxydsalz) auf 180°; Anilinblau aus 20 Th. salzs. Chlorzinkanilin und 8 Th. salpeters. Quecksilberoxydul durch vorsichtiges Erhitzen auf 200°. Anilinroth.

R. Brimmeyr (1) hat Seine Erfahrungen bezüglich der technischen Darstellung des Anilins und des Fuchsins (mittelst Arsensäure) mitgetheilt. Er fand durch eine Reihe von Versuchen, dafs 1) ungefähr 50 pC. der angewandten Arsensäure bei der Bildung des Anilinrothes in arsenige Säure verwandelt werden; 2) bei der Sättigung des wässerigen, mit Kochsalz versetzten Auszugs der rohen Schmelze durch kohlens. Kalk die arsenige Säure in Lösung bleibt, während der gröfsere Theil der Arsensäure als halbs. Kalksalz gefällt wird; 3) bei der Behandlung des Rohfuchsins mit kohlens. Alkalien alle Kohlensäure durch die Arsensäure ausgetrieben und demnach kein kohlens. Rosanilin gebildet wird.

Nach J. Levinstein (2) wird die rohe, aus Arsensäure und Anilin erhaltene Fuchsinschmelze jetzt in der Weise verarbeitet, dafs man sie in Stücke zerschlägt, mit reinem Wasser mehrere Stunden kocht (wobei sich die harzigen Bestandtheile abscheiden) und nach vollendeter Lösung durch Filzbeutel in Krystallisirgefäfse filtrirt. Die Mutterlauge wird nach mehrtägiger Ruhe von den Fuchsinkrystallen abgezogen und zur Abscheidung der Arsensäure und arsenigen Säure mit einer Mischung gleicher Theile Kalk und Schlämmkreide versetzt; die erhaltene klare rothe Flüssigkeit läfst sich zum Wollfärben benutzen, der

(1) Dingl. pol. J. CLXXVI, 462; CLXXIX, 388; Chem. Centr. 1865, 754. — (2) Aus Deutsche Industriezeitung 1865, Nr. 14 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 155; aus Jacobsen's chemisch-technischem Repertorium in Chem. Centr. 1865, 810.

Anilinroth. abgeschiedene arsens. und arsenigs. Kalk wird in's Meer versenkt.

Nach G. Delvaux (1) erhält man durch mehrtägige Digestion einer Mischung von 2 Th. Anilin und 1 Th. Chromsäure mit 18 bis 20 Th. Wasser einen bräunlichen Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen an kochendes Wasser einen violettrothen Farbstoff abgiebt. Derselbe ist auch in Benzol, sowie in verdünnter Salzsäure mit rother Farbe löslich, in concentrirter Salzsäure dagegen mit grüner, die auf Zusatz von Wasser wieder in Roth übergeht; durch Ammoniak oder kohlens. Natron wird er rothgelb. Der in kochendem Wasser unlösliche Theil des Niederschlags scheint das Perkin'sche Violett zu enthalten.

Anilinorange. Anilinorange findet sich nach E. Jacobsen (2) in der Mutterlauge des (aus Anilin und salpeters. Quecksilberoxyd dargestellten) Anilinrothes neben violetten und bräunlichrothen Farbstoffen, und bleibt, wenn diese durch Chlornatrium abgeschieden werden, in der Lösung zurück; durch Abdampfen derselben und Auswaschen des Rückstandes wird es rein erhalten. Es ist in kaltem Wasser wenig, mehr in heifsem und leicht in Weingeist mit Goldorangefarbe löslich, die durch überschüssiges Ammoniak in helles Schwefelgelb übergeht, durch Säuren aber wieder hergestellt wird. Seide und Wolle werden dadurch eben so gefärbt. Ob dieser Farbstoff ein Chrysanilinsalz (3) ist, wurde nicht festgestellt.

Anilinblau. Ein von J. Levinstein (4) beschriebenes Verfahren zur Darstellung von Anilinblau (*bleu de nuit*) stimmt im Wesentlichen mit jenem von Schlumberger (5) überein.

(1) Compt. rend. LX, 1100; Dingl. pol. J. CLXXVII, 57; Chem. Centr. 1865, 818. — (2) Aus Jacobsen's chemisch-technischem Repertorium 1864, II. Semester, 22 in Chem. Centr. 1865, 882; Bull. soc. chim. [2] V, 77. — (3) Jahresber. f. 1862, 346. — (4) Aus polytechn. Centralblatt 1865, 350 in Chem. Centr. 1865, 495. — (5) Jahresber. f. 1864, 818.

W. Perkin (1) erhitzt zur Darstellung von Anilinviolett Rosanilin mit gebromtem Terpentinöl (2) und Holzgeist oder Weingeist in verschlossenen schmiedeisernen emaillirten Gefäfsen 8 Stunden lang auf 140 bis 150°; die erhaltene Lösung ist sogleich zum Färben anwendbar. Blauviolett bildet sich aus 1 Th. Rosanilin, 1 Th. bromirtem Terpentinöl und 6 Th. Alkohol; bei einem gröfseren Verhältnifs von Rosanilin geht die Farbe mehr in's Röthliche, bei Ueberschufs von bromirtem Terpentinöl mehr in's Blaue über. Anilinviolett.

Ein brauner Anilinfarbstoff wird nach E. Jacobsen (3) erhalten, indem man 1 Th. Pikrinsäure mit 2 Th. Anilin im Glycerinbade so lange auf 140 bis höchstens 160° erhitzt, als Ammoniak entweicht und bis die Masse nach dem Erkalten sich zu Pulver zerreiben läfst (bei stärkerem Erhitzen schäumt die Masse über). Man giefst die Mischung unter Umrühren in salzsäurehaltiges Wasser, kocht sie mit demselben wiederholt aus, um alles Anilin und etwa gleichzeitig gebildetes (rothes) pikrins. Rosanilin zu entfernen und wascht den Rückstand zuerst mit Sodalösung, zuletzt mit reinem Wasser. Der so erhaltene Farbstoff stellt ein schwarzes amorphes, (je nach der angewandten Temperatur ganz oder theilweise) in Alkohol (leichter in mit Schwefelsäure oder Glycerin versetztem) mit kirschbrauner Farbe lösliches Pulver dar. Ein ähnlicher brauner Farbstoff bildet sich, wenn eine concentrirte Lösung von chroms. Ammoniak mit einer äquivalenten Menge von Anilin zum Sieden erhitzt, mit Ameisensäure angesäuert und die Mischung bis zur vollständigen Reduc- Anilinbraun.

(1) Aus London Journal of arts, August 1865, 94 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 405; Chem. Centr. 1865, 991; Bull. soc. chim. [2] V, 399. — (2) Das gebromte Terpentinöl wird erhalten, indem man mit Wasser übergossenem Brom unter Schütteln allmälig Terpentinöl bis zur Entfärbung zusetzt. — (3) Aus Deutsche Industriezeitung 1865, Nr. 44 in Dingl. pol. J. CLXXVIII, 312; Chem. Centr. 1865, 1067.

tion der Chromsäure gekocht wird. — Leucanilin und Rosanilin liefern auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel einen beständigen braunen Farbstoff. H. Köchlin (1) erzeugt denselben auf Stoffen, indem Er in der für den Druck von Anilinschwarz bestimmten Mischung das Anilin durch weins. Leucanilin (2) oder durch Fuchsin ersetzt.

Anilinschwarz. Das noch nicht näher untersuchte Anilinschwarz läfst sich nach C. Köchlin (3) darstellen, indem man 100 Th. Anilin, 100 Th. Salzsäure, 50 Th. Ferridcyankalium und 50 Th. chlors. Kali mit 4000 Th. Wasser mehrere Tage digerirt, dann zum Sieden erhitzt und den abfiltrirten Rückstand successiv mit Wasser, Alkohol, Säuren und zuletzt mit ammoniakhaltigem Wasser auswascht; vor der Behandlung mit alkalischem Waschwasser ist die Substanz grünlich. Mit Naphtylamin wird derselbe oder ein ähnlicher Farbstoff erhalten. Lösungsmittel desselben sind nicht bekannt; zur Anwendung in der Färberei wird er immer auf den Stoffen erzeugt (4). A. Paraf (5) löst zu diesem Zweck salzs. Anilin in wässeriger Kieselfluorwasserstoffsäure und druckt die verdickte Lösung auf den mit chlors. Kali vorbereiteten Stoff. Die schwarze Farbe wird beim Fixiren durch die Einwirkung des freien Chlors und der (aus der Salzsäure und Chlorsäure entstehenden) niedrigeren Oxydationsstufen desselben auf das Anilin ge-

(1) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXV, 347 in Bull. soc. chim. [2] V, 237; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 387. — (2) *Leucanilin* stellt man zu diesem Zweck nach Durand durch Kochen von salzs. Rosanilin mit pulverigem Zink und Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol dar. Es bleibt nach dem Verdampfen als gelbe harzige Masse zurück. — (3) Aus Moniteur scientifique VII, 767 in Bull. soc. chim. [2] IV, 488. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1864, 819. — (5) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, August 1865, 345 in Bull. soc. chim. [2] V, 235; Dingl. pol. J. CLXXVIII, 389; Chem. Centr. 1866, 44; Chem. News XIII, 51.

bildet (1). Rosenstiehl (2) wendet eine Mischung von chlors. Ammoniak und salzs. Anilin, oder auch chlors. Anilin für sich an, wobei die freiwillige Zersetzung des chlors. Ammoniaks und der Chlorsäure das oxydirende Agens liefert. Die Faser wird bei der Anwendung von chlors. Ammoniak und salzs. Anilin weniger angegriffen, als von den Mischungen mit Schwefelkupfer oder Kieselfluorwasserstoff, oder von dem chlors. Anilin. C. Köchlin (3) besprach die Schwierigkeiten des Färbens mit Anilinschwarz und das auffallende Verhalten dieses Farbstoffs gegen eine Reihe von oxydirenden und reducirenden Substanzen. Taucht man einen mit Anilinschwarz gefärbten Stoff in eine Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Farbe zuerst einen rothen Schimmer an und geht später in Granatroth, zuletzt in blasses Zwiebelschalenroth über. Die letztere Farbe ist von gröfserer Beständigkeit als die Faser selbst; das Granatroth (welches in Alkohol löslich, aber von Rosanilinsalzen verschieden ist) verwandelt sich dagegen allmälig wieder in Schwarz, sehr schnell bei der Einwirkung von Säuren oder von kochender Seifenlösung; Alkalien sind ohne Einflufs. Aehnliche Färbungen wie durch Chlorkalk werden auch durch schwefligs. und unterschwefligs. Salze, Schwefelmetalle, manche reducirende Metallsalze und selbst Metallpulver hervorgerufen. Unter

Anilinschwarz.

(1) Nach Versuchen von Lauth (Bull. soc. chim. [2] V, 90) giebt jedoch diese Mischung die schwarze Farbe nicht für sich, sondern nur dann, wenn sie durch den Contact mit den Kesseln oder mit den Metalltheilen der Presse kupferhaltig geworden ist. Nach Rosenstiehl (aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, December 1865, 481 in Dingl. pol. J. CLXXX, 65; Chem. Centr. 1866, 818) beruht die intensive Wirkung des Kupfers auf der Bildung von chlors. Kupferoxyd, welches sich schon bei 85° und leichter als alle anderen chlors. Salze zersetzt. Aber Anilinschwarz bildet sich auch bei völligem Ausschlufs des Kupfers und der chlors. Salze durch die Einwirkung von Chlor, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd u. a. auf salzs. Anilin. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, November 1865, 436 in Bull. soc. chim. [2] V, 285; Chem. Centr. 1866, 297; Dingl. pol. J. CLXXIX, 65. — (3) In der S. 858 angeführten Mittheilung.

der gleichzeitigen Einwirkung des Lichtes, der Säuren und des Dampfes geht das Anilinschwarz in Grün über, wird aber durch alkalische oder oxydirende Waschwasser wieder regenerirt.

Anilinfarbstoffe im Allgemeinen.

E. Jacobsen (1) besprach die Auflösung und Anwendung der Anilinfarben für die Färberei. — Pergamentpapier (2) entzieht diese Farbstoffe ihren Lösungen und kann damit beliebig gefärbt werden. — Nach Beobachtungen von Gaultier de Claubry (3) werden die in Wasser unlöslichen Anilinfarbstoffe von den wässerigen Lösungen der Gummiarten und Pflanzenschleime, des Stärkezuckers, Glycerins und der Mandelölseife, mit besonderer Leichtigkeit aber von Abkochungen der Panamarinde (*Quillaja Saponaria*) und der Wurzel des ägyptischen Seifenkrautes (*Gypsophila Struthium*) aufgenommen, wenn man diese siedendheifs mit den gepulverten Farbstoffen zusammenbringt, oder die gepulverten Extracte mit dem Farbstoff mischt und mit kochendem Wasser übergiefst. Die Wurzel der *Saponaria officinalis* erwies sich weniger wirksam. Die sehr ökonomische Anwendung dieser Auszüge an der Stelle des Alkohols hat in der Industrie zum Färben bereits Eingang gefunden.

E. Kopp (4) hat eine Fortsetzung Seiner sämmtliche Anilinfarbstoffe umfassenden Zusammenstellung (5) geliefert.

Phenylbraun.

Als Phenylbraun (*phénicine*) bezeichnet J. Roth (6) eine färbende Substanz, die durch allmäligen Zusatz einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure zu flüssigem oder krystallisirtem Phenylalkohol, so lange Einwir-

(1) Aus Deutsche Industriezeitung 1865, Nr. 12 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 78. — (2) Aus Industrieblätter 1865, 109 in Dingl. pol. J. CLXXVI, 167. — (3) Compt. rend. LX, 625; J. pharm. [4] I, 426; Dingl. pol. J. CLXXVI, 231; aus Deutsche Industriezeitung 1865, 15 in Chem. Centr. 1865, 879. — (4) Bull. soc. chim. [2] III, 148. — (5) Jahresber. f. 1864, 821. — (6) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, November 1864, 499 in Bull. soc. chim. [2] III, 226; Dingl. pol. J. CLXXV, 304; Chem. Centr. 1865, 719, 805.

wirkung bemerkbar ist, und nachheriges Eingiefsen in vieles Wasser als Niederschlag erhalten wird. Der sorgfältig ausgewaschene Farbstoff ist ein amorphes braunes Pulver und besteht nach Roth aus einer gelben und einer schwarzen Verbindung. In kaltem Wasser ist er wenig, in heifsem gar nicht löslich; von Aether, Alkohol und Essigsäure wird er, besonders bei Zusatz von Weinsäure, reichlich aufgenommen; mit Alkalien und Kalkwasser giebt er eine veilchenblaue Lösung, die beim Uebersättigen mit Säuren wieder in Braun übergeht. E. Dollfufs (1) hat über die Anwendung dieses Phenylbrauns berichtet.

Mineralfarben. Bleiweifs.

Ozouf hat bei dem Thénard'schen Verfahren der Bleiweifsbereitung einige Modificationen in Anwendung gebracht, welche nach Barreswil's Bericht (2) darin bestehen, dafs 1) die durch Verbrennen von Coaks erhaltene Kohlensäure zuerst an kohlens. Natron gebunden und aus dem doppelt-kohlens. Natron durch Erhitzen auf 100° wieder entwickelt wird, und 2) die Fällung mit dem berechneten Volum dieser reinen Kohlensäure geschieht. (Die Zusammensetzung des Productes entspricht der Formel $3(PbO, CO_2) + PbO, HO$). — Wie D. S. Price (3) gefunden hat, wird Schwefelblei, das mit trocknenden Oelen zu einer Schichte aufgetragen ist, im directen Sonnenlicht rasch gebleicht, langsamer für sich als Wasserfarbe. Bleiweifsanstrich und Oelgemälde färben sich daher in einer, Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltenden Atmosphäre nicht dunkler, wenn sie dem directen Sonnenlicht ausgesetzt sind.

Zinkweifs.

Chevallier (4) machte Mittheilung über die Fabrikation von Zinkweifs (durch Verbrennen von Zink) nach einem Verfahren von Latry.

(1) In der S. 860 unter (6) angef. Mittheil. — (2) Aus Bull. de la société d'encouragement XII, 129 in Dingl. pol. J. CLXXVII, 220. — (3) Chem. Soc. J. [2] III, 245; Phil. Mag. [4] XXX, 389; Chem. News XII, 171; J. pr. Chem. XCVI, 476; Chem. Centr. 1865, 1118. — (4) Aus Bull. de la société d'encouragement, August 1864, 455 in Dingl. pol. J. CLXXV, 40.

Ultramarin.

P. Schützenberger (1) hat eine Zusammenstellung des über Lasulit und Ultramarin Bekannten gegeben, Iw. Zuber (2) die technische Prüfung des Ultramarins beschrieben.

Guignet's Grün.

Die als Guignet's Grün bekannte Chromverbindung war von Guignet wie von Salvétat (3) als Chromoxydhydrat von der Zusammensetzung $Cr_2O_3 + 2HO$, von Shipton (4) aber als basisch-bors. Salz von der Formel $3Cr_2O_3, BO_3 + 4HO$ betrachtet worden. A. Scheurer-Kestner (5) hat dieselbe daher abermals untersucht. Er fand für das nur mit kochendem Wasser ausgewaschene Präparat A, a, b; für das mit Natronlauge ausgekochte B; für das mit verdünnter Schwefelsäure extrahirte und dann mit Natronlauge ausgekochte C die folgende Zusammensetzung :

		Cr_2O_3	HO	BO_3	KO	Summe
A.	a.	78,0	13,8	6,7	1,2	99,7
	b.	78,9	13,9	6,0	1,1	99,9
B.		82,9	14,6	1,1	1,2	99,8
C.		85,0	15,4	—	—	100,4.

Die Verbindung ist demnach in der That Chromoxydhydrat von der Formel $2Cr_2O_3 + 3HO$, welches als zufällige Beimischung von der Bereitung noch Borsäure und eine gewisse Menge bors. Kali enthält. Da Scheurer-Kestner weiter gefunden hat (6), dafs durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Chromsäure oder mit Chromoxydhydrat (aus Chromalaun durch kohlens. Natron gefällt und bei 100° getrocknet) eine Masse erhalten wird, die in Wasser unter Wärmeentwickelung zerfällt, indem sich

(1) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, März 1865, 97 auszugsweise in Bull. soc. chim. [2] III, 455. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse, März 1865, 115 in Bull. soc. chim. [2] III, 459. — (3) Jahresber. f. 1859, 761. — (4) Jahresber. f. 1864, 822. — (5) Bull. soc. chim. [2] III, 23; Zeitschr. Chem. 1865, 350; J. pr. Chem. XCIV, 415; Chem. Centr. 1865, 1135; Dingl. pol. J. CLXXVI, 386. — (6) Bull. soc. chim. [2] III, 413; J. pr. Chem. XCV, 498; Zeitschr. Chem. 1865, 537; Chem. Centr. 1865, 1150.

Chromoxydhydrat von der Farbe und Zusammensetzung des Guignet'schen Grüns abscheidet und Borsäure in Lösung geht, so schliefst Er, dafs auch bei der ursprünglichen Darstellungsweise bors. Chromoxyd (und nicht bors. Chromoxydkali) entsteht und dafs das gebildete bors. Kali nur als Flufsmittel wirkt.

Th. Grison (1) beschrieb das Grünfärben der Wolle mittelst Chromoxyd. Grünfärben.

P. Bolley (2) hat, theilweise nach Versuchen von G. Jetzler, das Verhalten der auf Zeugen befestigten Farben beschrieben und die zu ihrer Erkennung geeigneten Reactionen in Tabellen zusammengestellt. Erkennung von Farben.

H. Vohl (3) besprach die Unzulässigkeit der Anwendung von Metallfarben zum Färben von Kerzen und beschrieb einen Apparat zum Aufsammeln ihrer Verbrennungsproducte.

(1) In Seiner Schrift : Le teinturier du 19ème siècle, Rouen 1860 und hieraus in Dingl. pol. J. CLXXVI, 309; Chem. Centr. 1865, 572. — (2) Aus Schweizer. polytechn. Zeitschrift X, 169 in Zeitschr. anal. Chem. IV, 478. — (3) Dingl. pol. J. CLXXVII, 291.

Mineralogie.

Allgemeines. A. Streng (1) kommt in einer Abhandlung „über die Zusammensetzung einiger Silicate mit besonderer Berücksichtigung der polymeren Isomorphie“ unter Anwendung der neueren Atomgewichte und der daraus sich ergebenden verschiedenen Aequivalentigkeit der Elemente, zu dem allgemeinen Resultat, dafs in gleichgestalteten Verbindungen die Bestandtheile sich nicht nur in einzelnen Atomen ersetzen, sondern dafs auch an die Stelle von a Atomen des einen Körpers b Atome eines anderen ohne Aenderung der Form treten können, immer aber müssen die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig d. h. äquivalent sein. Dabei brauchen die sich ersetzenden Körper an und für sich nicht isomorph zu sein, indem die Krystallform im Wesentlichen durch die überwiegende Menge der gleichbleibenden Bestandtheile bestimmt wird. — Mit Hülfe dieses Satzes ist man im Stande, mehreren isomorphen Mineralreihen von verschiedener Zusammensetzung eine gleiche Formel zu ertheilen, die für die ganze Reihe der isomorphen Mineralien gültig ist und bei deren

(1) Jahrb. Min. 1865, 411, 513.

Zugrundelegung zugleich ein für die Glieder der Reihe gleiches spec. Volum erhalten wird.

Spec. Gew. der Silicate.

C. W. C. Fuchs (1) zeigt, — mit Bezugnahme auf eine von Fr. Mohr (2) geäufserte Ansicht, wonach die beim Glühen eintretende Veränderung des spec. Gewichts mancher Silicate nicht blofs einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Entstehung des Minerals abgebe, sondern auch auf eine Aenderung des Verdichtungszustandes der Kieselsäure deute, — dafs bei der Aenderung des spec. Gew. durch Glühen die in vielen Fällen wahrzunehmende Abnahme des absoluten Gewichts ebenfalls zu berücksichtigen ist und dafs in keinem Fall die Verminderung des spec. Gew. der Silicate lediglich der (nur in den dualistischen Formeln, aber nicht in Wirklichkeit selbstständig darin vorhandenen) Kieselsäure zuzuschreiben sei. Es ist dagegen die Annahme gerechtfertigt, dafs solche Mineralien, welche durch Glühen oder Schmelzen ihr spec. Gew. bis zu einem gewissen Grad vermindern und dann später das ursprüngliche nicht mehr annehmen, nie einer so hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sein können.

Metalle. Gold.

D. Forbes (3) fand für Gediegen-Gold aus verschiedenen Goldwäschen des Tipuani-Thales (La Paz in Bolivia) die nachstehende Zusammensetzung in 100 Th. :

	Höhe des Thals	Roman-playa	Playa Gritada	Ancota
Spec. Gew.	16,07	18,672	17,906	18,81
Gold	91,96	94,189	93,51	94,73
Silber	7,47	5,811	6,49	5,23
Eisen	Spur	—	—	0,04
Bergart	0,57	—	—	—

Forbes (4) untersuchte ferner Gediegen-Gold von Carabaya im südlichen Peru, von Rio de Cajones (Yungas) und aus dem Flufssand des Chuquiaguillo :

(1) Jahrb. Min. 1865, 576. — (2) Kölnische Zeitung 1865, Nr. 156. — (3) Phil. Mag. [4] XXIX, 129; Jahrb. Min. 1866, 88. — (4) Phil. Mag. [4] XXX, 139; J. pr. Chem. XCVII, 246.

	Carabaya	Cajones	Chuquiaguillo
Spec. Gew. . . .	18,48	16,54	16,69
Gold	97,46	79,89	90,86
Silber	2,54	20,11	9,14.

Silber. Gediegen-Silber, neben Gold im Sande des Flusses Chuquiaguillo (S. Amerika) vorkommend, hat nach Forbes (1) das spec. Gew. 10,77 und die Zusammensetzung:

Ag	Au	S	X *)	Summe
97,84	0,28	0,75	1,18	100,00

*) Unlösliches.

Kupfer. Gediegen-Kupfer aus den Gruben der Aldogan-Bai in Bolivien enthält, nach v. Bibra's (2) mit verschiedenen Stücken ausgeführten Analysen:

	Cu	Fe	SiO_2	Sb	X *)	Summe
I.	97,39	1,80	0,44	Spur	0,37	100,0
II.	97,50	2,02	0,21	Spur	0,27	100,0
III.	97,48	2,24	—	Spur	0,28	100,0

*) Verlust.

Zinn. Metallisches Zinn, welches in der Goldwäsche von Playa Gritada (Bolivia) neben Zinnstein, Hämatit, Turmalin, Granat und anderen Mineralien aufgefunden wurde, ergab nach D. Forbes' (3) Analyse:

	Sn	Pb	Cu	Fe	As	X *)	Summe
I.	78,75	20,42	Spur	0,20	0,17	1,12	100,66
II.	79,52	19,71	0,09	0,19	Spur	0,49	100,00

*) Gangart.

Forbes spricht sich nicht bestimmt aus, ob dieses wie es scheint auch in Krystallen beobachtete (4) Vorkommen als Gediegen-Zinn zu betrachten sei, oder ob es einer zufälligen Reduction des Zinnsteins seine Entstehung verdanke. Bei Oruro in Bolivia wurde in zinnsteinhaltigem Flufssand ebenfalls metallisches Zinn gefunden.

Wismuth. Forbes (5) analysirte ferner, wie früher Genth (6), das in den unteren silurischen Thonschiefern in einer Höhe

(1) Phil. Mag. [4] XXX, 139. — (2) J. pr. Chem. XCVI, 193. — (3) Phil. Mag. [4] XXIX, 133. — (4) Vgl. Phil. Mag. [4] XXX, 142. — (5) Phil. Mag. [4] XXIX, 1. — (6) Jahresber. f. 1859, 769.

von 14000 Fuſs über dem Meere auf dem Berg Illampu bei der Stadt Sorata (Grube Baldomero) in Bolivia neben verschiedenen Wismutherzen vorkommende Gediegen-Wismuth. Die schwerste Masse, die gefunden wurde, wog 400 Pfund und war auf einer Seite mit einem fest anhaftenden, 0,05 Zoll dicken Goldplättchen überzogen. Spec. Gew. 9,98 bis 9,77 :

Bi	Te	Au	As	S	Summe
94,46	5,09	Spur	0,38	0,07	100,00.

Nach N. v. Kokscharow (1) gehören die Krystalle des Schrifttellurs nicht dem rhombischen, sondern, wie schon G. Rose (2) gefunden hatte, dem monoklinometrischen System an. v. Kokscharow beobachtete an drei gut ausgebildeten Krystallen (worunter ein Zwilling mit der Zusammensetzungsfläche $\infty P \infty$) die Hemipyramiden $+(\frac{1}{2}P2)$, $+(P7)$, $-P$, $-(P2)$; die Klinodomen $(\frac{1}{2}P\infty)$, $(P\infty)$; das Hemidoma $-P\infty$; die Prismen ∞P, $(\infty P2)$ und die Pinakoïde $(\infty P \infty)$, $\infty P \infty$, $0P$, welche Bezeichnungen auf eine Pyramide mit dem Axenverhältniſs a : b : c = Orthodiagonale : Klinodiagonale : Hauptaxe = 0,888976 : 1 : 1,773240 uud dem spitzen Axenwinkel 55°21'30'' als Grundform bezogen sind. Neigungen von $0P : \infty P \infty$ = 124°39'; $-(P2) : \infty P$ = 158°44'; $-(P2) : \infty P \infty$ = 128°31'; $-(P2) : (\infty P \infty)$ = 134°19'; $-(P2) : -P\infty$ = 134°41'; $\infty P : \infty P \infty$ = 137°14'. Bezüglich der zahlreichen übrigen Winkelmessungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Telluride. Schrifttellur.

Forbes (3) theilt die von Ph. Kroeber ausgeführte Analyse eines antimonhaltigen Bleiglanzes mit, welcher sich in Hexaëdern und blätterigen Massen am östlichen Abhange der Anden zwischen La Paz und Yungas (Grube Pilar) findet. Die Analyse gab :

Sulfuride. Bleiglanz.

(1) N. Petersb. acad. Bull. IX, 192 mit Abbild. der Krystalle; im Ausz. Jahrb. Min. 1866, 451. — (2) Elemente der Krystallographie (1. Auflage), Berlin 1833, 167. — (3) Phil. Mag. [4] XXIX, 9; Jahrb. Min. 1865, 481.

Pb	Sb	Cu	Fe	Ag	As	S	Summe
62,510	15,879	2,461	0,353	0,190	Spur	18,807	100,2.

Kupferglanz und Kupferindig. v. Bibra (1) untersuchte Kupferglanz und Kupferindig aus den Gruben der Algodon-Bai in Bolivien. A. derber, schwärzlichblauer oder stahlgrauer Kupferglanz (nach der Rechnung 65,3 pC. Cu_2S und 22,1 pC. Fe_2S_3 enthaltend); B. Kupferindig, a. tief dunkelblau (nach Abzug von 0,7 pC. Eisen und Kieselerde), b. erdige Varietät:

	S	Cu	Fe	Gangart	X *)	Summe
A.	22,70	52,28	11,90	12,00	1,12	100,0
B. a.	34,23	65,77	—	—	—	100,0
B. b.	26,7	43,3	5,4	22,1	2,5	100,0

*) Wasser, Antimon und Verlust.

Carmenit. H. Hahn (2) fand für ein auf der Insel Carmen im californischen Meerbusen neben Rothkupfererz, Malachit und Ziegelerz vorkommendes neues Kupfererz, den Carmenit, die nachstehende, annähernd der Formel Cu_2S, CuS entsprechende Zusammensetzung :

	Cu	Fe	Ag	Sb	S	X *)	Summe
I.	71,30	1,37	0,047	0,97	26,22	0,77	100,68
II.	71,48	1,27	0,012	0,50	27,05	1,08	102,34.

*) Gangart.

Das dunkelstahlblaue Erz ist derb, nur unvollkommen spaltbar, von der Härte 3,5 und dem spec. Gew. 5,29.

Grauspiefsglanzerz. J. A. Krenner (3) hat eine Monographie der Krystallformen des Grauspiefsglanzerzes geliefert. Aufser den bekannten 16 Flächen (4) beobachtete Er noch die folgenden 28 neuen. Prismen : $\infty\bar{P}3$; $\infty\breve{P}2$; $\infty\breve{P}3$; $\infty\breve{P}{}^3/_2$ $\infty\bar{P}{}^4/_3$; $\infty\breve{P}4$; $\infty\breve{P}{}^5/_3$. Domen : $\bar{P}\infty$; $^1/_2\bar{P}\infty$; $^1/_3\bar{P}\infty$; $^1/_6\bar{P}\infty$; $^1/_3\breve{P}\infty$; $^2/_3\breve{P}\infty$; $3\breve{P}\infty$; $^4/_3\breve{P}\infty$; $^5/_3\breve{P}\infty$. Pyramiden : $^1/_2P$; $^1/_2\bar{P}2$; $^4/_3\bar{P}4$; $3P$; $\bar{P}{}^4/_3$; $^4/_3\breve{P}4$; $^2/_3\breve{P}4$; $\bar{P}{}^3/_4$; $\bar{P}{}^8/_5$; $6\breve{P}2$; $\bar{P}{}^6/_7$; $\bar{P}{}^8/_7$. Genaue Messungen ergaben die Neigungen P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 71°39,6′; P : ∞P = 34°45′ und hieraus das Parameter-

(1) In der S. 866 angeführten Abhandlung. — (2) Aus der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung XXIV, 86 in Jahrb. Min. 1865, 326; Chem. Centr. 1866, 190. — (3) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 436; im Ausz. Jahrb. Min. 1866, 94. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 833.

verhältnifs der Grundform a : b : c (Hauptaxe) = 1,0136 : 1 : 1,0270 = 1 : 0,98658 : 1,0132. — In einer Höhlung von geschmolzenem rohem Schwefelantimon wurden einige wohlausgebildete Säulchen von der Combination ∞P . 6P̆2 beobachtet.

Albin Weisbach (1) hat einige von Braünsdorf stammende Miargyritkrystalle einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung unterworfen und eine beträchtliche Zahl bis jetzt an Miargyrit nicht beobachteter Flächen aufgefunden. Das spec. Gew. verschiedener Krystalle fand Derselbe von 5,214 bis 5,242 schwankend. Miargyrit.

v. Zepharovich (2) hat das Vorkommen des zuerst bei Wölch im Lavantthale aufgefundenen sogenannten Wölchits (zersetzten Bournonits) an zwei neuen Fundorten in Kärnthen, der Sideritgrube Olsa nächst Friesach im Mattnitzthale und bei Maria-Waitschach beschrieben. In der Grube Olsa findet sich der Wölchit als ein 1 bis 5 Zoll starkes, conform gelagertes Blatt im Brauneisenerz, theils dicht, theils in kurzen dicken, oft nahezu kubisch, seltener tafelförmig ausgebildeten Säulen, welche bis 39 Mill. Höhe und 17 Mill. Breite erreichen und vorwaltend durch die Flächen 0P . ∞P̆∞ . ∞P̄∞ begrenzt sind, zu denen nach approximativen Bestimmungen noch die untergeordneten Flächen ∞P . $^1/_2$P̄∞ . P̄∞ und P hinzutreten; meistens sind die Kanten und Ecken der Krystalle völlig zugerundet. Nur die mittleren Parthieen der dickeren Plattenstücke enthalten noch anscheinend unzersetzten (aber mit Zersetzungsproducten durchsetzten) schwärzlich bleigrauen, metallglänzenden, nach einer Richtung ziemlich deutlich spaltbaren Bournonit vom spec. Gew. 5,637, für welchen M. Buchner die folgende Zusammensetzung fand : Bournonit. (Wölchit.)

(1) Pogg. Ann. CXXV, 441. — (2) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 102; im Ausz. Jahrb. Min. 1865, 49; Instit. 1865, 206.

S	Sb	Pb	Cu	Fe	CO_2, HO	Summe
18,54	20,95	41,67	11,61	0,94	4,56	98,27.

Die glanzlose abfärbende Ockerschichte, welche die derben Stücke und die Krystalle bedeckt und tief in die Masse derselben eindringt, ist mannigfaltig braun, roth und gelb, und in verschiedenen Lagen meistens verschieden gefärbt und stellenweise mit Cerussit- und Malachitkryställchen, seltener mit Azurit, bedeckt; sie enthält aufser den Elementen des Bournonits noch Sauerstoff, Kohlensäure, Wasser, Spuren von Arsensäure (von zersetztem Korynit (1) im Hangenden herrührend) und in den obersten dunklen Schichten auch (aus dem überlagernden Brauneisenerz stammendes) Mangan.

Wismuthglanz. Wismuthglanz (Bismuthin) findet sich nach D. Forbes (2) in der Grube Baldomero (Bolivia) theils als schuppige Incrustation auf Gediegen-Wismuth, theils in blätterigen Massen oder feinen nadelförmigen Krystallen von der Härte 2 und dem spec. Gew. 7,16. Die Analyse entspricht der Formel BiS_3 :

	Wismuth	Schwefel	Summe
gef.	80,93	19,61	100,54
ber.	81,53	18,47	100,00.

Kupferwismutherz. Hilger (3) fand (wie auch F. Sandberger (4) mittheilt) für ein Kupferwismutherz aus Wittichen im badischen Schwarzwald (Grube Daniel in Gallenbach) das spec. Gew. 4,3 und die Zusammensetzung :

S	Cu	Fe	Bi	Summe
18,21	36,91	3,13	41,53	99,78.

Er berechnet hieraus die Formel $3 Cu_2S + BiS_3$ oder (unter der Annahme, dafs das Eisen nicht als Kupferkies beigemengt, sondern als isomorphes Schwefelmetall vorhanden sei) $3 (Cu_2S, FeS) + BiS_3$. Das Erz enthielt kein

(1) Vgl. S. 871 dieses Berichtes. — (2) Phil. Mag. [4] XXIX, 4. — (3) Pogg. Ann. CXXV, 144; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 540; J. pr. Chem. XCV, 359; Chem. Centr. 1865, 821. — (4) Jahrb. Min. 1865, 271.

metallisches Wismuth, wie es von Schneider (1) in dem Kupferwismutherz aus der Grube Neuglück nachgewiesen wurde.

Arsenikkies. Arsenikkies aus der Grube Baldomero (Bolivia) von dem spec. Gew. 6,255 ergab bei einer von D. Forbes (2) ausgeführten Analyse die der Formel $FeS_2 + FeAs$ entsprechende Zusammensetzung :

As	S	Fe	Mn	Co	Ni	Summe
45,46	19,53	34,47	0,14	0,44	0,03	100,07.

Danaït, der in derselben Grube in compacten Massen von körniger, faseriger oder blätteriger Structur sich findet, ergab für die faserige Varietät das spec. Gew. 6,94, für die körnige 5,86 und die Zusammensetzung :

As	S	Fe	Mn	Co	Ni	Bi	Summe
42,83	18,27	29,22	5,12	3,11	0,81	0,64	100,00.

Nickelhaltiger Arsenikkies, in den unteren silurischen Schichten der Cordilleren zwischen La Paz und Yungas in Bolivia vorkommend, ergab bei Ph. Kröber's, von D. Forbes mitgetheilter Untersuchung das spec. Gew. 4,7 und die Zusammensetzung :

As	S	Fe	Ni	Co	Ag	Au	Sb	Summe
43,683	16,755	34,932	4,741	Spur	0,090	0,002	Spur	100,203.

Eine andere, bei Inquisivi in Bolivia aufgefundene Varietät des Arsenikkieses, von der Härte 5,5 und dem spec. Gew. 6,17 ergab bei einer von D. Forbes ausgeführten Analyse (neben Spuren von Kobalt, Nickel, Wismuth, Silber und Gold) :

As	S	Fe	Summe
46,95	18,12	34,93	100,00.

Korynit. V. v. Zepharovich (3) belegt ein im Hangenden der Bournonit-Lagerstätte von Olsa in Kärnthen sich findendes, dem Arsenikkies ähnliches Mineral mit dem Namen

(1) Jahresber. f. 1854, 812. — Vgl. auch Tobler's Analyse, Jahresber. f. 1855, 911. — (2) Phil. Mag. [4] XXIX, 5. — (3) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 117; im Ausz. Jahrb. Min. 1865, 50; Instit. 1865, 206.

Korynit. Es bildet eigenthümliche kolbenförmige Gestalten, die sich fingerartig von nierenförmigen oder traubigen, schalig und faserig zusammengesetzten Parthieen in körnige Sideritmasse abzweigen. Bruch uneben; wenig spröde; Härte 4,5 bis 5; spec. Gew. 5,994; Farbe silberweifs in's Stahlgraue, grau, gelb und blau anlaufend; Strich schwarz. Die durch H. v. Payr ausgeführte Analyse führt annähernd zur Formel $NiS_2 + Ni(AsSb)$ oder specieller $4(NiS_2, NiAs) + (NiS_2, NiSb)$. Sie ergab:

S	As	Sb	Ni	Fe	Co	Summe
17,19	37,88	13,45	28,86	1,98	Spur	99,81.

Studerit. L. R. v. Fellenberg (1) bezeichnet ein bei Ausserberg im Wallis in einem Dolomitgang vorkommendes Fahlerz als Studerit. Es ist blätterig oder derb, von unebenem Bruch, schwarz, auf den unvollkommenen Blätterdurchgängen mit grünem kohlens. Kupfer überzogen und von dem spec. Gew. 4,657. Die Analyse ergab in 100 Th.:

S	Sb	As	Bi	Cu	Zn	Fe	Pb	Ag
24,47	15,58	11,49	0,58	38,17	5,11	2,76	0,38	0,96.

Enargit. F. v. Kobell (2) analysirte Enargit aus der Leuchtenberg'schen Sammlung von dem Fundort Mina de la Hediondas, Cordillera de Equi, Coquimbo. Das Erz bildet derbe grofskörnige, krystallinische, stahlgraue Massen von deutlicher Spaltbarkeit in zwei Richtungen, mit Winkeln von 98 und 82°. Spec. Gew. 4,37. Die Analyse ergab nachstehende, der Formel $3Cu_2S, AsS_5$ entsprechende Zusammensetzung:

S	As	Cu	Fe	Te	Zn u. Se	Summe
32,11	18,10	48,89	0,47	0,05	Spur	99,62.

Stylotyp. v. Kobell (3) bezeichnet ferner ein Antimonfahlerz der Leuchtenberg'schen Sammlung von dem Fundort Copiapo in Chile als *Stylotyp* (von στῦλος, Säule und τύπος, Form).

(1) Aus den Berner Mittheilungen 1864, 178 in Jahrb. Min. 1865, 477. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 489; Jahrb. Min. 1865, 856. — (3) J. pr. Chem. XCIV, 491; Chem. Centr. 1865, 847; Jahrb. Min. 1865, 741.

Dasselbe bildet vierseitige, fast rechtwinkelige, zu Bündeln verwachsene Prismen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Bruch unvollkommen muschelig; Farbe eisenschwarz; Strich schwarz; Härte = 3; spec. Gew. 4,79. Die Analyse ergab die nachstehende, der Formel $3RS, SbS_3$ oder specieller $(3Cu_2S, 3Ag_2S)_{2/3}(3FeS)_{1/3}, SbS_3$ entsprechende Zusammensetzung :

S	Sb	Cu	Ag	Fe	Pb, Zn	Summe
24,30	30,53	28,00	8,30	7,00	Spur	98,13.

Fr. Sandberger (1) hat Näheres über die schon im Jahresber. f. 1864, 828 erwähnten, Kobalt und Wismuth enthaltenden Fahlerze und ihre Oxydationsproducte mitgetheilt. Kobalthaltige Fahlerze finden sich, neben Wismuthkupfererz oder Wismuthglanz, in mehreren Gruben des Schwarzwalds, aber in wenigen Fällen massenhaft. Das an den Salbändern des Barytgangs von Christophsau bei Freudenstadt sich vorfindende Fahlerz hat, nach Hilger's (2) Untersuchung, das sp. Gew. 4,9 und die der Formel $4(Cu_2S, AgS, FeS, CoS) + (AsS_3, BiS_3, SbS_3)$ entsprechende Zusammensetzung : Fahlerz.

S	Fe	Bi	Cu	Ag	As	Sb	Co	Ni	Summe
26,40	6,40	4,55	33,83	1,37	6,98	14,72	4,21	Spur	98,46.

Ein anderes, ebenfalls von Hilger untersuchtes kobalthaltiges Fahlerz von Kaulsdorf in Bayern ergab (spec. Gew. 4,8) :

S	As	Bi	Sb	Cu	Pb	Ag	Fe	Zn	Co	Summe
28,34	10,19	1,83	15,05	32,04	0,43	0,22	4,85	3,84	2,95	99,74.

Quecksilberfahlerz, A. von Moschellandsberg, B. von Serfaus im Innthale, enthält nach J. Oellacher's, ebenfalls von Sandberger mitgetheilten Analysen :

	S	As	Sb	Bi	Cu	Hg	Fe	Co	Zn	X*)	Summe
A.	21,90	0,31	23,45	1,57	32,19	17,32	1,41**)	0,23	0,10	1,39	99,87
B.	23,14	—	25,49	0,12	33,31	1,24	7,01		0,10	3,72	0,75	99,88

*) Gangart. — **) Mit Spuren von Mangan und Nickel.

(1) Jahrb. Min. 1865, 584. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 500; J. pr. Chem. XCV, 358; Zeitschr. Chem. 1865, 347; Chem. Centr. 1865, 820.

Fahlerz. Bei der Oxydation von Fahlerzen tritt, nach Sandberger's Beobachtungen, zuerst ein grofser Theil des Schwefeleisens und später ein Theil des Kupfers als schwefels. Salze aus, und falls das Fahlerz Arsen neben Antimon enthält, bildet sich dann „eisenschüssiges Kupfergrün", d. h. ein Gemenge von Antimonocker, arsens. Eisenoxyd, -Kupferoxyd, basisch-schwefels. Wismuthoxyd und Kobaltblüthe. Die zuerst ausgeschiedenen schwefels. Salze werden, je nachdem sie früher oder später mit kohlens. Salzen (in der Regel kohlens. Kalk) zusammentreffen, als basisch-kohlens. Oxyde (Kupferlasur, seltener Malachit) oder kohlens. Oxydul (Eisenspath) wieder abgesetzt, wenn nicht der Eisenvitriol vorher höher oxydirt worden war. Aus dem eisenschüssigen Kupfergrün werden allmälig alle löslichen Verbindungen als Kobaltblüthe, Kupferschaum, Olivenit, Würfelerz oder amorphes arsens. Eisenoxyd („gelber Erdkobalt") ausgeschieden, und es bleibt nur in den Höhlungen, welche früher das Fahlerz enthielten, Antimonocker, Wismuthocker und Eisenoxydhydrat zurück. Fahlerze, welche nur Antimon enthalten, gehen schliefslich in Malachit (oder Lasur), Antimonocker und Brauneisenocker über; bei der Zersetzung der Quecksilberfahlerze scheint das Schwefelquecksilber erst dann oxydirt zu werden, wenn alle anderen Schwefelmetalle längst ausgeschieden sind.

Fahlerz aus verschiedenen Gruben der Algodon-Bai in Bolivien enthält nach v. Bibra's (1) Analysen in 100 Th.:

	S	Cu	Sb	Fe	As	Pb	Hg	Ag	X*)
I.	21,14	38,72	11,64	6,38	20,05	Spur	Spur	0,45	1,67
II.	19,66	36,35	18,00	4,29	19,30	—	Spur	0,48	1,82

*) Verlust.

Wasserfreie Oxyde. Smirgel. Ch. T. Jackson (2) untersuchte Smirgel, welcher in Chester, Massachusetts, in einem unerschöpflichen Lager,

(1) In der S. 866 angeführten Abhandlung. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 87.

schichtenweise abwechselnd mit Glimmerschiefer, Talk, Quarz, Chloritschiefer, Magneteisen u. s. w. aufgefunden wurde. Die Analyse ergab : A. für den Smirgel aus dem nördlichen Lager (spec. Gew. 3,75); B. für den aus dem südlichen Lager (spec. Gew. 4,02) :

	Al_2O_3	FeO	TiO_2	SiO_2	Summe
A.	46,50	44,00	5,00	4,50	100,00
B.	45,50	43,00	11,50		100,00.

Nach G. Jenzsch (1) geht Chalcedon (welcher nach H. Rose's (2) Untersuchung wie nach mikroscopischen Beobachtungen von Jenzsch nur aus krystallinischer Kieselsäure besteht) durch Verwitterung in amorphe Kieselsäure vom spec. Gew. 2,6 über, die Derselbe als eine zweite Modification der gewöhnlichen amorphen Kieselsäure (vom spec. Gew. 2,2) betrachtet und vorläufig durch die Bezeichnung *amorphe Kieselerde* von jener unterscheidet. Er beobachtete dieselbe zunächst an Brasilianischem Chalcedon. Derselbe zeigte sich an den Stellen, wo er von Quarz überdeckt war, völlig frisch, bläulichgrau, durchscheinend und vom spec. Gew. 2,602; an den den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt gewesenen Stellen dagegen weifs, undurchsichtig und theilweise in eine erdige, leicht zerreibliche und abfärbende Substanz vom spec. Gew. 2,591 bis 2,647 verwandelt. Aus derselben amorphen Kieselerde bestehen nach Jenzsch die papierdünnen Lamellen, welche in den Hohlräumen des Amygdalophyrs bei Weissig unweit Dresden häufig vorkommen und das spec. Gew. 2,633 bis 2,647 haben, und auch in einer sogenannten Porphyrkugel aus dem Kugelporphyr von der Heidewand an der Chaussée von Friedrichsroda nach Kleinschmalkalden beobachtete Er neben auskrystallisirtem Quarz horizontal abgelagerten Chalcedon, dessen einzelne Lagen von ihren Salbändern aus in amorphe Kieselerde vom spec. Gew.

Neue Modification der amorphen Kieselsäure.

(1) Pogg. Ann. CXXVI, 497; Zeitschr. Chem. 1866, 61. — (2) Jahresber. f. 1860, 141.

2,620 umgewandelt sind. Die amorphe Kieselerde enthält nur unerhebliche fremdartige Beimischungen; brasilianische vom spec. Gew. 2,596 verlor nach dem Trocknen über Chlorcalcium in der Weifsglühhitze nur 1,21 pC. Sie löst sich vollständig in kochender concentrirter Kalilauge, verflüchtigt sich vollständig beim Erhitzen mit Fluorammonium und zeigt sich mit Canadabalsam getränkt unter dem Mikroscop im polarisirten Licht einfach brechend. Jenzsch vermuthet, dafs mancher ganz weifse Chalcedon, sowie die weifslichen trüben Feuersteine zum gröfsten Theil aus amorpher Kieselerde bestehen, woraus sich ihre verhältnifsmäfsige Leichtlöslichkeit in Kalilauge trotz ihres hohen spec. Gewichtes erkläre.

Zinnstein. Fr. Hessenberg (1) hat an Krystallen von Zinnstein aus einer Grube von Cornwall (wo dieselben von Flufsspathhexaëdern begleitet in einem chloritischen Gestein vorkommen) die bis jetzt bei quadratischen Mineralien nicht aufgefundene ditetragonale Pyramide $7 P ^7/_6$ in Combination mit den Flächen $P . P\infty . 3P ^3/_2 . \infty P . \infty P ^4/_3$ beobachtet. Keiner dieser in Bezug auf Habitus ziemlich verschiedenen Krystalle zeigte die am Cassiterit des Erzgebirges so gewöhnlichen Zwillingsbildungen.

D. Forbes (2) untersuchte verschiedene Proben des S. 866 erwähnten, neben Gold, metallischem Zinn und verschiedenen Mineralien in dem Sand des Tipuaniflufses (Bolivia) vorkommenden Zinnsteins. I. Farblos, spec. Gew. (auch nach dem Glühen) 6,843; aus fast reinem Zinnoxyd bestehend. II. bräunlich; III. schwarz, spec. Gew. 7,021; IV. Zinnstein von Carabuco (Bolivia), in Prismen, von dem spec. Gew. 6,4; analysirt von Ph. Kröber:

	SnO_2	Fe_2O_3*)	Al_2O_3	X**)	Ag	WoO_3	Pb	HO	Summe
I.	Fast reines SnO_2								
II.	91,81	1,02	0,73	6,48	—	—	—	—	100,04
III.	91,80	2,69	—	5,51	—	—	—	—	100,00
IV.	96,339	2,177	—	—	0,015	0,020	0,250	1,737	100,538

*) Manganoxydhaltig. — **) Unlösliches.

(1) Jahrb. Min. 1865, 237. — (2) Phil. Mag. [4] XXX, 139.

C. F. Chandler (1) fand in einem Zinnerz von Durango in Mexico annähernd 95,9 pC. Zinnstein und 4,1 pC. Topas in gröfseren und kleineren Krystallen.

Melaconit. A. H. Church (2) analysirte krystallisirten Melaconit (Kupferschwärze) von Cornwall, welcher sich als fast reines, nur 1,7 pC. Gangart enthaltendes Kupferoxyd erwies. Die glänzenden dunkelstahlgrauen Krystalle haben eine etwas geringere Härte als Flufsspath und geben ein sammtschwarzes Pulver.

Braunit und Hausmannit. C. Rammelsberg (3) hat über die Zusammensetzung der Manganerze, über das spec. Gew. derselben und der Manganoxyde überhaupt Untersuchungen angestellt, um die über die Constitution dieser Oxyde ausgesprochenen Ansichten (4) einer Prüfung zu unterwerfen. Betrachtet man den Braunit als $MnO + MnO_2$ und den Hausmannit als $2\,MnO + MnO_2$, so ist ersichtlich, dafs bei einem Ersatz des Manganoxyduls durch Baryt oder des Superoxyds durch Kieselsäure die Menge des (auf volumetrischem Wege z. B.) bestimmbaren Sauerstoffs geändert wird. Eine erneute Analyse des Braunits von Elgersburg bei Ilmenau ergab die Zusammensetzung:

MnO	O	CaO	BaO	SiO_2	HO	Summe
80,94	8,08	0,91	0,44	8,63	1,00	100,00.

Obwohl diese Zahlen der Formel $(MnO, CaO, BaO) + (MnO_2, SiO_2)$ entsprechen, so hält es Rammelsberg für natürlicher, den Braunit als eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulbisilicat von der Formel $MnO, SiO_2 + 3\,Mn_2O_3$ (analog wie Mosander das Titaneisen) zu betrachten. Der von Damour untersuchte Braunit von St. Marcel in Piemont wäre dann $(MnO, FeO, CaO, MgO)\ SiO_2 + 3(Mn_2O_3, Fe_2O_3)$. In

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 349. — (2) Chem. News XI, 122. — (3) Pogg. Ann. CXXIV, 513; Berl. acad. Ber. 1865, 112; J. pr. Chem. XCIV, 401; Zeitschr. Chem. 1865, 346; Chem. Centr. 1865, 347; Arch. Pharm. [2] CXXVI, 59; Bull. soc. chim. [2] VI, 30. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1864, 831.

dem Hausmannit treten die Nebenbestandtheile so zurück, daſs die Analyse kein Mittel abgiebt, um zu entscheiden, ob die Constitution durch die Formeln MnO, Mn_2O_3 oder 2 MnO, MnO_2 auszudrücken ist. Der Hausmannit von Ilmenau enthält nur Bruchtheile eines Procents an Kieselsäure und Baryt; der mit Gediegen-Kupfer verwachsene Hausmannit von Filipstad ergab bei der Analyse:

MnO	O	BaO	CaO	MgO	HO	Summe
92,12	6,95	0,13	0,14	0,41	0,34	100,09.

Die Bestimmung der spec. Gew. der Manganoxyde führte zu nachstehenden Zahlen:

	Oxydul	Oxydoxydul		Oxyd		Oxydhydrat	Superoxyd
	künstl.	künstl.	Hausmannit	künstl.	Braunit	Manganit	Pyrolusit
Spec. G.	5,091	4,718	4,856	4,325	4,752	4,335	5,026

Wasserhaltige Oxyde. Diaspor. Diaspor findet sich, nach C. U. Shepard (1), theils krystallisirt, theils in derben oder blätterigen, von Eisenoxyd gefärbten Massen, neben Amphodelit und Epidot in dem Smirgelfels von Chester, Massachusetts.

Psilomelan. E. E. Schmid (2) untersuchte Psilomelan von drei verschiedenen Fundorten mit nachstehendem Resultat: I. von Oehrenstock; nierenförmig, spec. Gew. 4,134. II. von Elgersburg; kleintraubig, spec. Gew. 4,307. III. von Nadabula bei Betler in Ungarn; stalaktisch, sp. Gew. 4,332.

	I. Oehrenstock	II. Elgersburg	III. Nadabula
Mangansuperoxyd	80,52	69,77	84,45
Manganoxydul *)	—	6,65	7,89
Eisenoxyd	0,17	0,10	0,30
Thonerde	0,21	0,31	0,08
Kobaltoxydoxydul	—	—	0,29
Kupferoxyd	0,25	—	0,02
Bleioxyd	—	0,11	—
Baryt	10,92	17,27	0,005
Kalk	1,26	0,16	0,20
Magnesia	0,13	0,02	0,03
Kali	0,21	—	3,05
Natron	0,25	0,08	0,22
Wasser	5,86	4,84	3,21
Kieselsäure	0,32	0,51	—
	100,21	99,82	99,74

*) Aus dem beim Glühen entwickelten Sauerstoff berechnet.

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 112. — (2) Pogg. Ann. CXXVI, 151; Jahrb. Min. 1866, 94.

Für den Psilomelan von Elgersburg (aber nicht für die beiden anderen) berechnet sich hieraus die Formel (BaO, MnO), $4MnO_2 + 6HO$.

Limonit.

E. Pisani (1) untersuchte die schon von J. Redtenbacher (2) analysirten und anfangs als Meteorite betrachteten Bohnerze von Ivan, Oedenburger Comitat in Ungarn. Die nachstehende Analyse stimmt im Wesentlichen mit der Redtenbacher's überein, nur fand Pisani kleine Mengen von Kobalt- und Nickeloxydul, die indessen die meteoritische Natur nicht wahrscheinlicher machen.

Sand	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CoO, NiO *)	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
58,90	11,00	10,10	0,85	3,70	1,45	0,72	13,06	99,78

*) Mit vorherrschendem Kobaltoxydul.

A. H. Church (3) fand für einen theilweise durchscheinenden, rostfarbenen stalaktischen Limonit aus der Botallack-Grube in Cornwall das spec. Gew. 2,69 und nachstehende, der Formel Fe_2O_3, 3HO entsprechende Zusammensetzung:

	Eisenoxyd	Wasser	X *)	Summe
gefunden	73,73	24,40	1,87	100,000
berechnet	74,77	25	—	100,000

*) Kieselsäure, Spuren von Phosphorsäure, Chlornatrium und andere Salze.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Tremolit.

Lechartier (4) analysirte den Tremolit vom St. Gotthardt mit nachstehendem Resultat, welches sich dem von Rammelsberg (5) gefundenen nähert. Die untersuchte Probe war durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von dolomitischer Gangart befreit.

	SiO_3	CaO	MgO	FeO + MnO	Al_2O_3	X *)	Summe
I.	59,24	12,85	24,02	2,62	0,39	2,04	101,16
II.	58,80	12,22	24,12	3,00	0,31	1,20	99,65

*) Glühverlust.

Auch aus den Tremoliten von Norwegen, welche im nicht sorgfältig gereinigten Zustande 14,7 bis 16 pC. Kalk, so-

(1) Compt. rend. LX, 919; Bull. soc. chim. [2] IV, 197; J. pr. Chem. XCIV, 507. — (2) Ann. Ch. Pharm. XLI, 308. — (3) Chem. Soc. J. [2] III, 214. — (4) In der S. 719 angeführten Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1858, 694.

wie einen gröfseren Gehalt an Thonerde und etwas Kali, Natron und Lithion ergeben, lassen sich durch Behandlung sorgfältig ausgelesener Krystalle mit verdünnter Säure die Thonerde, die Alkalien und ein Theil des Kalks entfernen, so dafs die Zusammensetzung mit der oben gegebenen übereinstimmt.

Nephrit. L. R. v. Fellenberg (1) untersuchte einige in verschiedenen Pfahlbauten schweizerischer Seen aufgefundene Nephrite, welche zu Geräthen verarbeitet waren. I. Steinkeil von Meilen, dunkelgrün mit hellgrünen Punkten; II. Steinkeil von demselben Fundort, dunkelschwarzgrün, von schieferiger Textur und dem spec. Gewicht 3,02; III. Steinkeil von demselben Fundort, blätterig, von dem spec. Gew. 2,98; IV. Steinkeil von Moosseedorf, seladongrün, von dem spec. Gew. 3,32; V. Steinkeil von Concise, ölgrün, schieferig, von dem spec. Gew. 2,974 :

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	MnO	ZnO	NaO	KO	HO	Summe
I.	57,10	—	20,60	12,76	6,30	0,65	—	—	—	3,25	100,66
II.	56,50	—	20,09	13,37	6,75	0,42	—	—	—	3,50	100,63
III.	56,90	—	20,37	12,94	7,06	0,67	—	—	—	2,80	100,74
IV.	58,89	22,40	1,28	3,12	1,66	—	0,73	12,86	0,49	0,20	101,63
V.	56,14	0,48	22,68	11,12	4,66	1,13	—	—	—	3,72	99,95

I, II, III und V zeigen ganz die Zusammensetzung des neuseeländischen Nephrits, IV dagegen die des von Damour analysirten Jadeïts.

A. Damour (2) unterscheidet, in einer Abhandlung über die Zusammensetzung celtischer Steinwaffen, orientalischen Jade (Nephrit) von oceanischem Jade und rechnet die schon früher (3) untersuchte weifse Varietät des ersteren zum Tremolit, die dunkelgrüne, an Eisenoxyd reichere, zu dem ebenfalls den Amphibolen angehörenden Actinot. Der orientalische Jade findet sich auf dem asiatischen Continent und namentlich in China (in der zwischen Sau-

(1) Aus den Mitth. d. Berner naturf. Gesellsch. 1865, 112 in Jahrb. Min. 1865, 619. — (2) Compt. rend. LXI, 313, 357. — (3) Ann. ch. phys. [3] XVI, 469.

Tchouan und Thibet liegenden Gegend), sowie auf mehreren Inseln des Oceans (Neu-Seeland, Neu-Caledonien, Taïti). Seine Farbe ist milchweifs, gelblichweifs, graulich, graulichgrün bis ganz grün; die polirten Stücke sind sammt- oder fettglänzend, meist durchscheinend, die Structur dicht, der Bruch feinmuschelig, die Härte zwischen Glas und Feldspath, das spec. Gew. 2,96 bis 3,06. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem weifsen Email. A. Analyse von weifsem orientalischem Jade aus China; B. von dunkelgrünem aus Neuseeland, in der Form eines Beils. — Beide entsprechen der Formel 2 CaO, 6 (MgO, MnO, FeO) + 9 SiO_2: Nephrit.

	Spec. Gew.	SiO_2	MgO	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	X*)	Summe
A.	2,970	57,60	25,61	0,66	0,16	12,68	0,25	—	2,74	99,70
B.	3,015	51,70	23,50	7,62	Spur	13,09	0,65	0,30	2,42	99,28

*) Wasser und andere flüchtige Substanzen.

Der von Neuseeland und den Marquesas-Inseln stammende oceanische Jade unterscheidet sich von dem orientalischen, aufser in der Zusammensetzung, nur durch das etwas höhere spec. Gew. und durch geringere Schmelzbarkeit und Durchsichtigkeit. Die Analyse C. ist mit dem Bruchstück eines aus Neu-Seeland stammenden Beils angestellt; sie entspricht der Pyroxen-Formel (CaO, MgO, FeO), SiO_2.

	Spec. Gew.	SiO_2	CaO	MgO	FeO	NaO	Al_2O_3	Cr_2O_3	X*)	Summe
C.	3,18	52,25	19,27	18,07	6,80	0,68	0,58	0,26	1,50	99,41

*) Glühverlust.

Damour (1) untersuchte ferner Fibrolith, welcher in der Form alter celtischer Steinbeile an mehreren Orten gefunden wurde. Das schon von Descloizeaux (2) als zu dem Sillimanit gehörig betrachtete Mineral ist milchweifs, oft gelblich, grau oder rostbraun marmorirt und fast undurchsichtig. Die Structur ist feinfaserig, seideartig; spec. Gew. 3,18 bis 3,21; ritzt Glas und Feldspath

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Fibrolith. (Sillimanit.)

(1) In der S. 880 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1860, 755.

und wird von Quarz geritzt; völlig unschmelzbar vor dem Löthrohr und unzersetzbar durch Säuren. A. Fibrolith von Carnate, Indien (nach Chenevix); B. von Brioude, Haute-Loire; C. celtisches Fibrolith-Steinbeil von Mané-er-H'roek, Morbihan. Die Analysen entsprechen, wie die des Sillimanits der Formel 8 Al_2O_3, 9 SiO_2.

	Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	X*)	Summe
A.	3,210	38,00	58,25	3,75		100,00
B.	3,209	37,18	61,17	0,70	1,06	100,11
C.	3,193	37,10	61,03	0,71	1,20	100,04

*) Glühverlust.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Jadeït.

Damour hat in der Abhandlung über die Zusammensetzung celtischer Steinwaffen (1) auch weitere Analysen des im Jahresber. f. 1863, 813 schon erwähnten Jadeïts mitgetheilt und die Eigenschaften desselben genauer festgestellt. Das Mineral findet sich in Central-Asien und namentlich in China auf dem Berg Yu-Sin (Jade-Berg) in der Provinz Tsche-Kiang, wahrscheinlich auch auf dem amerikanischen Continent. Die Farbe des verarbeiteten chinesischen Jadeïts variirt von grüngeadertem milchweiß, grünlich- oder bläulichgrau, hellgrau, orangegelb, dunkelgrün, apfelgrün und, wiewohl selten, bis zum reinen smaragdgrün; die aus Jadeït bestehenden celtischen Steinbeile zeigen ebenfalls verschiedene grüne Nüançen, sind aber niemals smaragdgrün. Die Structur ist krystallinisch, blätterig oder faserig-blätterig, bisweilen auch schieferig, der Bruch muschelig. Das Mineral polarisirt das Licht und zeigt undeutliche, gefärbte, auf ein schiefes rhombisches Prisma deutende Ringe. Es ritzt Feldspath und orientalischen Jade und wird durch Quarz geritzt. Es hat das spec. Gew. 3,28 bis 3,35 und schmilzt sehr leicht zu einem gelblichen oder graulichen Glase; von Säuren wird es auch nach dem Schmelzen nur schwer angegriffen. Die Analyse ergab: A. für chinesischen, graugrünlichen

(1) Vgl. S. 880.

Jadeït (1); B. für ein smaragdgrünes, weifs marmorirtes Amulet; C. für ein celtisches bläulichgraues Steinbeil von Morbihan; D. für ein Steinbeil von grasgrüner Farbe aus dem Walde von Sénart:

	Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO	NaO	Cr_2O_3	Summe
A.	3,340	59,17	22,58	2,68	1,15	1,56	—	12,98	—	100,07
B.	3,330	59,66	22,86	2,27	2,41	0,42	—	12,87	0,14	100,63
C.	3,344	58,62	21,77	3,85	2,28	1,86	0,28	11,64	—	100,25
D.	3,352	58,92	18,98	6,04	4,38	0,98	—	11,05	—	100,30

Die Analysen A, B und C entsprechen der Formel $3RO, 2R_2O_3, 9SiO_2$.

G. Tschermak (2) hat die von verschiedenen Forschern ausgesprochene Ansicht, dafs die meisten Feldspathe als Mischungen einiger wenigen isomorphen Substanzen zu betrachten sind, näher zu begründen gesucht. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, dafs Feldspathe.

		Atomistische Formel	Atomgewicht
reiner Orthoklas	(Or)	$K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$	= 557
Albit	(Ab)	$Na_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$	= 525
und Anorthit	(An)	$2CaO, 2Al_2O_3, 4SiO_2$	= 558

die Mischungselemente für die übrigen Feldspathe liefern, und unterscheidet diese in 3 Gruppen. 1) die monoklinometrische Adular-Albitreihe; 2) die triklinometrische Albit-Anorthitreihe; 3) Gemische von Kalk-, Natron- und Kalifeldspath. Zu der ersten Gruppe gehören der Adular und die Mischungen von Adular und Albit (Or_mAb_n), zu der zweiten die Endglieder Albit und Anorthit und die durch die allgemeine Formel Ab_nAn_p ausdrückbaren Gemenge derselben; zu der dritten die aus Adular, Albit und Anorthit bestehenden Feldspathe $Or_mAb_nAn_p$. Tschermak stützt diese Annahme auf die Resultate der Analysen, auf die mineralogischen Beobachtungen an Feldspathen, die

(1) Es ist diefs die schon im Jahresber. f. 1863, 818 mitgetheilte Analyse. — (2) Wien. acad. Ber. L (1. Abth.), 566; im Ausz. Pogg. Ann. CXXV, 139; Chem. Centr. 1865, 606; Wien. acad. Anzeiger 1864, 219.

Feldspathe. als lamelläre Verwachsungen von Adular und Albit erscheinen, und besonders auf die Berechnung des spec. Gewichts, wozu Er für

		Adular	Albit	Anorthit
das spec. Gew.	=	2,558	2,624	2,578
das spec. Volum	=	218	200	202

annimmt (1). — Rechnet man zu den genannten reinen Feldspathen noch den Damburit (2) oder Borfeldspath, der als Anorthit erscheint, in welchem die Thonerde durch Borsäure vertreten ist, ferner den Barytfeldspath, der in dem von Sartorius von Waltershausen beschriebenen Hyalophan (3) angenommen werden kann, so sind bis jetzt fünf wirklich verschiedene Feldspathsubstanzen bekannt, deren Zusammensetzung sich durch folgende atomistische Formeln ausdrücken läfst :

Anorthit $Ca_2Al_2Al_2Si_4O_{16}$
Albit $Na_2Al_2Si_2Si_4O_{16}$
Adular $K_2Al_2Si_2Si_4O_{16}$
Barytfeldspath $Ba_2Al_2Al_2Si_4O_{16}$
Borfeldspath $Ca_2B_2B_2Si_4O_{16}$

Den Isomorphismus des Albits und Anorthits erklärt Tschermak durch die in der hier benutzten Schreibweise der Formeln angedeutete Analogie der Zusammensetzung, welche jedoch für den Adular und Albit nicht zu derselben Consequenz führt. Wenn gleichwohl die Mischungen des monoklinen Adulars und des triklinen Albits in ihren Krystallformen nur unerheblich vom Adular abweichen, so beruht diefs nach Tschermak darauf, dafs der Albit nicht in seiner einfachen Form mit Adular

(1) Beispielsweise ergiebt sich das spec. Gew. s eines Feldspathes der ersten Gruppe, sofern derselbe als eine Mischung in einfachen Aequivalentverhältnissen von m Or und n Ab betrachtet wird, aus der Formel $s = \frac{m\,Or + n\,Ab}{m\,V + n\,V'}$, in welcher V das spec. Volum des reinen Orthoklases, V' das des Albits bezeichnet. — (2) Jahresber. f. 1850, 747; f. 1853, 885. — (3) Jahresber. f. 1855, 946; f. 1856, 857; f. 1858, 706. Tschermak betrachtet den Hyalophan als eine Mischung von Albit, Orthoklas und jenem, dem Anorthit entsprechenden und mit Adular isomorphen Barytfeldspath.

verwächst, sondern in Gruppen von Lamellen, die aus einer Anzahl zwillingsartig zusammengesetzter Individuen bestehen und selbst eine monokline Form darstellen. — Tschermak's Zusammenstellungen der natürlichen Feldspathe und der entsprechenden berechneten Mischungen zeigen in fast allen Fällen eine nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung sowohl als im spec. Gew. Sie ergeben daher, dafs die Zusammensetzung eines Feldspathes nicht nothwendig den bis jetzt für Labrador, Oligoklas u. a. aufgestellten Formeln entsprechen mufs, da diese selbst Mischungen zweier Substanzen sind und eine grofse Zahl von Zwischengliedern denkbar ist. Für die wichtigsten Glieder der Albit-Anorthitgruppe ist der Zusammenhang zwischen der Bezeichnung von Tschermak mit der früheren Formel aus dem Folgenden zu ersehen (als allgemeine Formel der Feldspathe ist RO, Al_2O_3, r SiO_2 (1) angenommen) : Feldspathe.

Name	Aequivalentverhältnifs von Na : Ca in R	Neue Bezeichnung	Bisherige Formel
Albit	1 : 0	Ab	NaO, Al_2O_3, 6 SiO_2
Oligoklas	5 : 3	$Ab_{10}An_3$	RO, Al_2O_3, 4,5 SiO_2
Andesin	1 : 1	Ab_3An_1	RO, Al_2O_3, 3,5 SiO_2
Labrador	1 : 3	Ab_3An_3	RO, Al_2O_3, 3 SiO_2
Anorthit	0 : 1	An	CaO, Al_2O_3, 2 SiO_2

Bezüglich weiterer eingehender Betrachtungen Tschermak's über Bildung und Umwandlung der Feldspathe, den Zusammenhang ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften und einer für dieselben zweckmäfsigen Systematik müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Rammelsberg (2) hat, um Tschermak's Ansicht zu prüfen, das Verhältnifs des Sauerstoffs der Monoxyde, Sesquioxyde und der Kieselsäure, sowie das Verhältnifs

(1) Da r zwischen den Grenzwerthen 2 und 6 liegt und unter RO sowohl NaO als CaO verstanden wird, also RO = a NaO + b CaO und a + b = 1 ist, ergiebt sich die Bedingung a : b = r — 2 : 6 — r. — (2) Pogg. Ann. CXXVI, 39.

Feldspathe. des Natrons zum Kalk für sämmtliche vorhandene Analysen von Oligoklas, Andesin und Labrador (mit Ausschlufs derjenigen, bei welchen der Sauerstoff der Monoxyde und der Sesquioxyde nicht im Verhältnifs 1 : 3 stehen) berechnet. Aus der so erhaltenen Zusammenstellung ergiebt sich, dafs in der That, wie diefs die Annahme von Tschermak verlangt, proportional der Zunahme des Natrons auch die Menge der Kieselsäure steigt und in den meisten Fällen der theoretischen Menge entspricht. Einzelne hervortretende Abweichungen setzt Rammelsberg auf Rechnung mangelhafter Analysen oder des nicht ganz reinen oder frischen Materials. Bezüglich der Nomenklatur empfiehlt Derselbe, die Feldspathe, welche auf 1 Aeq. Natron 1 + n Aeq. Kalk enthalten, allgemein als Labrador zu bezeichnen, jene mit gleichen Aequivalenten Natron und Kalk als Andesin, und jene mit 1 Aeq. Kalk und 1 + n Aeq.. Natron als Oligoklas.

(Albit.) G. Rose (1) hat die im Dolomit vom Roc tourné in den westlichen Alpen und vom Bonhomme in Savoyen vorkommenden Durchwachsungszwillinge des Albits genauer untersucht und beschrieben.

Dipyr. C. U. Shepard (2) erkannte ein im Kalkstein von Canaan, Connecticut, in kleinen blaugrauen Krystallen (von der Härte 6 und dem spec. Gew. 2,6) vorkommendes Mineral als Dipyr (Wernerit).

Chloromelanit. Mit dem Namen Chloromelanit bezeichnet Damour (3) ein bis jetzt nur in der Form polirter Steinbeile aufgefundenes, dem Jadeït nahestehendes, aber mehr Eisenoxyd und aufserdem ein innig beigemengtes augitartiges Gestein, Granatkörner, sowie etwas Schwefelkies enthaltendes Mineral. Es ist fast schwarz, bei Kerzenlicht grün durch-

(1) Pogg. Ann. CXXV, 457; Jahrb. Min. 1865, 740. — (2) Sill. Am. J. [2] XL, 118. — (3) In der S. 880 citirten Abhandlung.

scheinend, von krystallinischer Structur, fein muscheligem, bisweilen schieferigem Bruch und grüngrauem Pulver. Es polarisirt das Licht, steht in der Härte zwischen Quarz und Feldspath, hat das spec. Gew. 3,40 bis 3,65, und schmilzt, obwohl weniger leicht als Jadeït, schon in der Weingeistflamme; vor dem Löthrohr giebt es ein braungrünliches Glas. Die Analyse ergab : A. für ein bei Excideuil, Dordogne, gefundenes Steinbeil (spec. Gew. 3,413); B. für ein bei Manè-er-H'roek, Morbihan, gefundenes Steinbeil (spec. Gew. 3,410) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	NaO	KO	TiO_2	Summe
A.	56,40	14,76	3,27	6,06	5,49	1,82	0,66	11,20	Spur	—	99,66
B.	56,12	14,96	3,84	6,54	5,17	2,79	0,47	10,99	Spur	0,19	100,57

Octaëdrischer Granat von blutrother bis hyacinthrother Farbe findet sich, nach C. U. Shepard (1), in den Höhlungen des Feldspaths bei Middletown, Connecticut. Granat.

v. Zepharovich (2) beschrieb (aus der Umwandlung von Amphibolit hervorgegangene) Epidotkrystalle von Zöptau in Mähren. Epidot.

G. J. Brush (3) analysirte Diopsidkrystalle, welche sich in einem Hohofen der Cooper Iron Works bei Philippsburg, New-Jersey, gebildet hatten. Die zum Theil 1/2 Zoll langen, farblosen oder grauweifsen Krystalle hatten, nach J. M. Blake's Messung, die Form von rhombischen Prismen mit den spitzen Winkeln 86°50′, 86°52′, 87° und 87°12′. Härte 5,5; spec. Gew. 3,16. Die Analyse ergab die der Formel 3 RO + 2(Al_2O_3, SiO_3) entsprechende Zusammensetzung (4) : Diopsid.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	KO	NaO	CaS	MnO	Summe
49,91	5,01	23,68	17,33	0,40	1,42	2,16	0,56	Spur	100,42

Breithaupt (5) bezeichnet ein neben pechschwarzem Pterolith.

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 112. — (2) Aus Prager Sitzungsberichte 1865, II, 1 in Jahrb. Min. 1866, 454. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 132; Chem. Centr. 1865, 944; J. pr. Chem. XCVII, 62. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1851, 767. — (5) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeit. XXIV, 336 in Jahrb. Min. 1865, 858.

Glimmer, Astrophyllit, Wöhlerit und Aegirin im Brevig-Sunde in Norwegen vorkommendes Mineral als Pterolith. Es ist derb, aus vielen Lamellen zusammengesetzt, welche wie der Bart einer Feder gruppirt und theilweise gekrümmt sind; die Spaltungsflächen erscheinen wieder federartig gekerbt. Härte 2,5 bis 3; spec. Gew. 3,063 bis 3,666; olivengrün und leberbraun, perlmutterglänzend, undurchsichtig und nur an den Kanten durchscheinend. Die von R. Müller ausgeführte Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	Fe_2O_3	HO	Summe
39,38	6,65	5,47	0,56	7,86	2,81	16,48	19,89	1,39	100,44

Staurolith.

Lechartier (1) giebt mit Bezug auf Rammelsberg's (2) Analysen des Stauroliths an, daſs dieses Mineral nach sehr sorgfältiger Reinigung eine constante Zusammensetzung habe, wie sich dieſs aus den nachstehenden Bestimmungen der Kieselsäure in dem Mineral von verschiedenen Fundorten ergiebt. I. und II. Staurolith vom St. Gotthard; III. und IV. aus der Bretagne; V. von Quimper; VI. von Bolivia :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	28,21	28,48	28,16	28,98	29,15	29,07
Glühverlust	1,50	1,50	1,55	1,48	1,49	1,30
Spec. Gew.	3,75	3,74	3,75	3,70	3,76	—

In allen Staurolithen wurde etwas Titansäure aufgefunden.

Sog. Taltalit.

G. L. Ulex (3) erkannte ein in Hamburg aus Chili eingeführtes Kupfererz, dessen äuſsere Beschreibung ganz mit dem von Domeyko (4) unter dem Namen Taltalit untersuchten Mineralgemenge übereinstimmt, als ein feinkörniges Gemenge von Atacamit, Malachit, Rotheisenstein und Kalkspath, welches von Turmalinkrystallen durchwachsen ist. Die beim Behandeln des Minerals mit Salpetersäure und Salzsäure ungelöst bleibenden Krystallnadeln (von der Härte 5 und dem spec. Gew. 3,1 bis 3,4)

(1) In der S. 719 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1861, 998. — (3) J. pr. Chem. XCVI, 37; Chem. Centr. 1866, 158; Jahrb. Min. 1866, 459. — (4) Jahresber. f. 1863, 815.

ergaben bei der Analyse die nachstehende Zusammensetzung eines Eisen-Magnesia-Turmalins:

SiO_3	BoO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	X *)	Summe
39,6	7,5	35,5	7,2	4,3	2,2	1,6	0,3	1,8	100,0

*) Verlust.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Okenit.

E. E. Schmid (1) untersuchte den Okenit, für welchen v. Kobell die Formel 3 CaO, 4 SiO_3 + 6 HO aufstellte, nochmals auf seine Zusammensetzung. Das von Stromöe stammende Mineral, von der Härte 5 und dem spec. Gew. 2,324 verliert gepulvert über Schwefelsäure etwas mehr als 2 pC., bei 100° nochmals 2,55 pC. und beim Glühen endlich 12,9 bis 13,9 pC. Wasser (nebst etwas Kohlensäure). Die Analyse ergab für das bei 100° getrocknete Mineral:

SiO_3	CaO	MgO	NaO	X *)	Summe
57,846	26,090	1,576	0,231	13,975	99,718

*) Glühverlust.

Schmid berechnet hieraus für den bei 100° getrockneten Okenit die Formel 3 CaO, 4 SiO_3 + 4 HO; der bei 100° eintretende Gewichtsverlust entspricht einem weiteren Aeq. Wasser, und erst wenn man den Wassergehalt hinzurechnet, welcher aus dem lufttrockenen Mineral über Schwefelsäure entweicht, gelangt man zu der von Kobell angenommenen Formel 3 CaO, 4 SiO_3 + 6 HO, in welcher also die beiden letzten Wasseräquivalente einen anderen Werth haben, als die nur in der Glühhitze entweichenden.

Kerolith.

R. Hermann (2) untersuchte Kerolith vom See Itkul, Ural. Das Mineral bildet amorphe, apfelgrüne, fettglänzende Stücke von der Härte 2,5 und dem spec. Gew. 2,27. Die Analyse ergab:

SiO_3	NiO	MgO	HO	Summe
47,06	2,80	31,81	18,33	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht, wie die des Keroliths

(1) Pogg. Ann. CXXVI, 143; Jahrb. Min. 1866, 91. — (2) J. pr. Chem. XCV, 134; Jahrb. Min. 1865, 859.

von Frankenstein (1), der Formel $9(RO, HO), 4SiO_3$ oder $3(RO, HO), 2SiO_3$.

Konarit. Breithaupt (2) hat das schon früher (3) als Konarit bezeichnete, gemeinschaftlich mit Röttisit in der Grube Hans Georg zu Röttis im sächsischen Voigtlande vorkommende Mineral näher untersucht und dafür dieselbe Zusammensetzung wie für den Röttisit gefunden. Es ist derb, ausgezeichnet krystallinisch, sehr leicht spaltbar nach einer Richtung, zeisig- bis pistaziengrün, perlmutterglänzend und an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Spec. Gew. 2,539 bis 2,619. Die Analyse gab :

SiO_3	PO_5	AsO_5	SO_3	NiO	CoO	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
43,6	2,7	0,8	Spur	35,8	0,6	0,8	4,6	11,1	100,0

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Steinmark. Fr. Stolba (4) fand für ein, manche böhmische Steinkohlen (namentlich bei Schlan und Chladno) in weifsen zerreiblichen Blättchen durchsetzendes, steinmarkähnliches Mineral nachstehende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	HO	Summe
47,93	36,78	15,29	100,00

Terreil (5) analysirte einen in den Knochenhöhlen von Perigord (Eyzies-Grotte, Dordogne) gefundenen, wahrscheinlich geschnitten gewesenen und der Länge nach gestreiften Stein mit nachstehendem Resultat :

Fe_2O_3	Al_2O_3 *)	SiO_3 **)	HO	Summe
49,81	11,15	34,57	4,45	99,98

*) Löslich in Säuren. **) Mit glimmerhaltigem Thon.

Ein in derselben Grotte aufgefundener braunrother thoniger Eisenstein enthielt (neben Spuren von organischer Substanz, schwefels. Salzen und Chlormetallen) :

Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	PO_5	SiO_3	HO	Summe
67,77	1,00	6,50	3,12	0,65	0,40	2,28	14,00	4,78	100,50

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 368; vgl. auch Rammelsberg's Handwörterbuch, I. Supplement, 79. — (2) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 335 in Jahrb. Min. 1865, 357. — (3) Jahresber. f. 1859, 806. — (4) J. pr. Chem. XCIV, 116; Jahrb. Min. 1865, 621; Zeitschr. Chem. 1865, 525; Chem. Centr. 1865, 576. — (5) Bull. soc. chim. [2] III, 110; Compt. rend. LX, 177; J. pr. Chem. XCIV, 314.

Herzog Nicolas von Leuchtenberg (1) hat den von einigen Mineralogen als besondere Species, von anderen als eine Varietät des Pennins oder Klinochlors oder selbst als eine Pseudomorphose von Chlorit und Talk betrachteten Leuchtenbergit (2) von Neuem analysirt. Das für normal gehaltene Mineral stammt aus den Chichime-Bergen im Ural. Es bildet grofse hexagonale Tafeln, die sich senkrecht auf die optische Axe leicht spalten lassen. Die abgespaltenen Blätter sind durchscheinend, fett- bis perlmutterglänzend, weifs oder schwach grünlich und wie Talk nur schwer zerreiblich; im polarisirten Licht zeigen sie die Erscheinungen der einaxigen Krystalle. Härte 2,5; spec. Gew. 2,61 bis 2,64. Die Analyse ergab nachstehende Zusammensetzung, welche der von Descloizeaux für den Klinochlor aufgestellten Formel $5SiO_3, 2Al_2O_3, 9MgO + 7HO$ entspricht : Wasserhaltige Silicate mit Basen RO und R_2O_3. Leuchtenbergit.

SiO_3	Fe_2O_3 *)	CaO	MgO	Al_2O_3	HO	Summe
30,46	2,22	0,11	34,52	19,74	12,74	99,79

*) Als Oxydul vorhanden.

Der Leuchtenbergit wäre danach als besondere, den Chloriten angehörende Mineralspecies zu betrachten.

C. U. Shepard (3) bezeichnet ein im Trapp von Thore-Gate, in den Syhedree-Bergen (Bombay) vorkommendes Silicat als Syhedrit. Das schön grüne, derbe, unregelmäfsig blätterige, glasglänzende Mineral hat die Härte 3,5 und das spec. Gew. 2,321. Die von W. S. Tyler ausgeführte Analyse ergab nachstehende, der Formel $3(RO, SiO_3) + 2(2Al_2O_3, 3SiO_3) + 12HO$ entsprechende Zusammensetzung : Syhedrit.

SiO_3 *)	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
56,92	15,06	2,71	6,45	2,46	16,40	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

(1) N. Petersb. acad. Bull. IX, 188; Instit. 1866, 111. — (2) Vgl. Jahresber. f. 18$^{47}/_{48}$, 1198; f. 1850, 742; f. 1854, 846; f. 1855, 956. — (3) Sill. Am. J. [2] XL, 110; J. pr. Chem. XCVII, 59; Jahrb. Min. 1866, 92.

Von dem in der Zusammensetzung sich nähernden Stilbit unterscheidet sich das Mineral durch seine Farbe und durch die schwierige Zersetzbarkeit durch Säuren.

Stübelit. Ein auf der Insel Lipari von A. Stübel aufgefundenes und analysirtes Mineral wird von Breithaupt (1) Stübelit genannt. Es ist amorph, traubig, nieren- oder krustenförmig, sehr spröde, von muscheligem Bruch und sammet- bis pechschwarz; Härte 4 bis 5; spec. Gew. 2,223 bis 2,263. Die Analyse gab :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CuO	Cl	HO	Summe
26,99	5,37	1,08	10,18	21,89	15,28	0,77	16,85	98,33

Jollyt. v. Kobell (2) ertheilte einem neuen, dem Hisingerit nahestehenden Mineral von Bodenmais im bayerischen Wald den Namen Jollyt. Dasselbe findet sich dicht und zeigt flachmuscheligen und splitterigen Bruch. Die Farbe ist dunkelbraun; dünne Splitter sind mit grüner, auch braunrother Farbe durchscheinend; das Pulver ist lauchgrün bis hellgraugrün. Glanz schwach fettartig; Härte = 3; spec. Gew. = 2,61. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter geringem Aufblähen schwierig zu einer schwarzen, nicht oder nur sehr schwach magnetischen Masse. Die Analyse ergab folgende, der Formel (3 FeO, 3 MgO), SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + 6 HO entsprechende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
35,55	27,77	16,67	6,66	13,18	99,83

Laumontit. L. R. v. Fellenberg (3) analysirte einen Laumontit, welcher sich an Spalten und Klüften des Taviglianaz-Sandsteins an den Ralligflühen in 1 bis 4 Millim. dicken Krusten findet, mit nachstehendem Resultat :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	FeO	HO	Summe
47,41	20,65	11,98	0,76	1,62	0,31	17,27	100,00

(1) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 322 in Jahrb. Min. 1865, 743. — (2) J. pr. Chem. XCIV, 495; Chem. Centr. 1865, 847; Jahrb. Min. 1865, 742. — (3) Aus den Berner Mittheilungen 1865, 54 in Jahrb. Min. 1865, 478.

Corundophilit (Jackson's Chloritoïd) findet sich, nach C. U. Shepard (1), begleitet von Margarit und Ilmenit, in reichlicher Menge in dem Smirgel von Chester, Massachusets. F. Pisani (2) fand bei der Analyse dieses Corundophilits von Chester die von Shepard's Resultat sehr abweichende Zusammensetzung : Corundophilit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	CaO, LiO, MnO	Summe
24,0	25,9	14,8	22,7	11,9	Spur	99,3

und betrachtet demnach das Mineral als zu dem eisenhaltigen Klinochlor (Ripidolith) gehörend, womit auch das von Descloizeaux untersuchte optische Verhalten im Einklang steht.

Descloizeaux (3) beobachtete in den Anhydritbänken von Modane in Savoyen (auf der Strafse des Mont-Cenis nach Villarodin) — neben zahlreichen grünlichen Körnern A., abgerundeten Quarzkörnern und seltenen Krystallen von Albit mit corrodirten Flächen — grofse Bruchstücke eines schwärzlichen, rissigen Magnesiakalksteins, sowie Ablagerungen von krystallinischem Schwefel. Er vermuthet, dafs der dortige Anhydrit (Karstenit) durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der in dem metamorphischen Gestein Savoyens so häufigen und in früheren geologischen Perioden weit mächtigeren Thermalquellen auf den Magnesiakalkstein entstanden sei. Die in dem Anhydrit vorkommenden Körner A haben die Härte 3 und das spec. Gew. 2,66; sie sind nach dem Zerreiben von wachsartiger Structur und erscheinen im polarisirten Licht einfach-brechend; bisweilen enthalten sie sehr kleine doppelt-brechende Bruchstücke (Quarz). Die von Pisani ermittelte Zusammensetzung der Körner A. stimmt am nächsten mit Svanberg's Analyse des in einem Kalk- Groppit.

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 112. — Vgl. Jahresber. f. 1851, 802. — (2) Sill. Am. J. [2] XLI, 394. — (3) Bulletin de la société géologique de France XXII, 25.

stein von Gropptrop in Schweden aufgefundenen Groppits B. überein :

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	Fe_2O_3	KO	NaO	HO	Summe
A.	48,20	19,70	12,80	1,64	8,88	—	7,22 *)		7,06	100,00
B.	45,01	22,50	12,28	4,55	—	3,06	5,23	0,21	7,11	100,00

*) Aus der Differenz.

N. v. Kokscharow (1) hat die Resultate genauer Krystallmessungen von Chrysolith, Dioptas und Nephelin mitgetheilt.

Silicate mit Fluoriden. Topas.

C. Rammelsberg (2) hat zur genaueren Feststellung der Gewichtsverhältnisse von Silicium, Aluminium, Fluor und Sauerstoff verschiedene Topase von Neuem untersucht, mit nachstehendem Resultat. I. Topas vom Schneckenstein in Sachsen; in farblosen, durchsichtigen Krystallen. II. Topas von Schlackenwald; trübe, undurchsichtige Krystalle; spec. Gew. 3,520. III. Stängeliger Topas von Altenberg (sog. Pyknit); spec. Gew. 3,533. IV. Topas vom Gebirge Adun-Tschilon im Bezirk von Nertschinsk in Sibirien; spec. Gew. 3,563. V. Topas aus Brasilien; spec. Gew. 3,561. VI. Topas von Trumbull, Connecticut; spec. Gew. 3,514 :

	I.		II.	III.	IV.	V.	VI.
	a.	b.					
Silicium	15,72	15,57	15,57	15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium	29,94	30,22	30,07	29,72	29,94	30,58	29,43
Fluor	18,54	18,69	18,80	18,28	18,30	16,12	16,12
Sauerstoff	35,80	35,52	35,56	36,47	36,10	37,61	39,34

Es ergiebt sich aus diesen, wie zum Theil auch aus früheren Analysen, daſs der Topas auf 1 At. Silicium 2 At. Aluminium enthält. Das Verhältniſs des Fluors zum Sauerstoff berechnet sich = 1 : $4^1/_2$, aber richtiger wohl, wegen der nicht scharfen Bestimmung des Fluors, = 1 : 5. Dann ist der Topas eine Verbindung von 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde, worin $^1/_6$ des Sauerstoffs durch

(1) N. Petersb. acad. Bull. IX, 285. — (2) Berl. acad. Ber. 1865, 264; J. pr. Chem. XCVI, 7; Chem. Centr. 1866, 5; Jahrb. Min. 1866, 226.

Fluor vertreten ist, oder vielmehr eine isomorphe Mischung von 1 At. Kieselfluoraluminium mit 5 At. kiesels. Thonerde : $Al_2(O_{5/6}Fl_{1/6})_3 + Si(O_{5/6}Fl_{1/6})_2 = Al_2Fl_3, SiFl_2 + 5(Al_2O_3, SiO_2)$. Versuche zur Bestimmung des Glühverlusts, welchen der Topas in der Hitze eines Porcellanofens erleidet, ergaben das Resultat, daſs brasilianische Topase dabei 14,11 bis 15,4 pC., die anderer Fundorte dagegen 16,2 bis 22,9 pC. an Gewicht verloren. Der Rückstand enthielt im ersteren Fall noch 1,5 bis 2,4 pC., im letzteren dagegen nur Spuren von Fluor und mehr Kieselsäure im Verhältniſs zur Thonerde, als die Annahme, daſs beim Glühen nur Fluorsilicium entweiche, gestattet.

Tantalate und Niobate. Columbit, Tantalit.

Nach einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung von Blomstrand (1) lassen sich die natürlichen Verbindungen der Tantal- und Niobsäure in eigentliche *Tantalate* (Niobate), und *Tantalosilicate*, in welchen die Kieselsäure vorherrscht, unterscheiden; die ersteren weiter in *Yttrotantalate* und *Ferrotantalate*. Die *Ferrotantalate* sind nach Seiner vorläufigen Annahme in *Tantalite* von der allgemeinen Formel $2RO, 5\overset{''}{Ta}O_2 = RO, \overset{v}{Ta}O_5$; *Niobite*, $2RO, 5\overset{''}{Nb}O_2 = RO, \overset{v}{Nb}O_5$; und *Tantalo-Niobite*, $2RO, 4\overset{''}{Nb}O_2, \overset{''}{Ta}O_2$ oder $4(2RO, 5\overset{''}{Nb}O_2) + 2RO, 5\overset{''}{Ta}O_2 = 4(RO, \overset{v}{Nb}O_5) + RO, \overset{v}{Ta}O_5$ einzutheilen; in der letzten Gruppe ist das Vorkommen anderer Verhältnisse zwischen Tantalsäure und Niobsäure denkbar. Zu den Niobiten gehören die grönländischen Columbite und vielleicht der von Tammela; zu den Tantalo-Niobiten die Columbite von Bodenmais und von Haddam; die finnischen nähern sich theils den Niobiten, theils den Tantalo-Niobiten. — In dem Yttrotantalit von Ytterby fand Blomstrand etwa 20 pC. Niobsäure und 3 pC. Zirkonerde; in einer Varietät von Tyrit nahezu 8 pC. Zirkonerde.

(1) Aus Oefversigt af Akad. Förh. (1864) XXI, 541 in J. pr. Chem. XCVII, 46.

Columbit. Tantalit.

R. Hermann (1) unterscheidet nach der Natur der Metallsäure und dem spec. Gew. des Minerals drei Varietäten von Columbit : Tantal-, Niob- und Ilmen-Columbit. Zu den ersteren gehören die Columbite (von Bodenmais und Middletown) mit einem Gehalt an Tantalsäure; ihr spec. Gew. ist höher als 5,9 und das spec. der daraus abgeschiedenen Säure ist höher als 5,1. Die Niobcolumbite (von Bodenmais, Middletown und Limoges) enthalten vorzugsweise niobige Säure; ihr spec. Gew. ist 5,5 bis 5,9 und das der Säure annähernd 5,0. Die Ilmencolumbite (von Miask und Grönland) enthalten neben niobiger Säure viel Ilmensäure; ihr spec. Gew. ist niedriger als 5,5 und das der Säure niedriger als 5,0 (vgl. S. 209 ff.) — Bezüglich der chemischen Constitution der Columbite schliefst Hermann aus dem zwischen 1 : 3,16 und 1 : 3,73 schwankenden Sauerstoffverhältnifs der Basen und Säuren (R_2O_3 nach Hermann), dafs dieselben heteromer und aus zwei isomorphen Verbindungen von der Zusammensetzung RO, R_2O_3 und 3 RO, 4 R_2O_3 in wechselndem Verhältnifs gemischt sind.

Marignac (2) hat nach dem S. 201 beschriebenen Verfahren den Tantalsäuregehalt der folgenden Columbite und Tantalite bestimmt :

	Sp. Gew.	Tantals. in pC.		Sp. Gew.	Tantals. in pC.
1. Columbit v. Grönland	5,36	3,3	6. Columbit v. Bodenmais	5,92	27,1
2. „ „ Acworth [1])	5,65	12,8	7. „ „ Haddam	6,05	30,4
3. „ „ La Vilate [2])	5,70	13,8	8. „ „ Bodenmais	6,06	35,4
4. „ „ Bodenmais	5,74	13,4	9. „ „ Haddam	6,13	31,5
5. „ „ Haddam [3])	5,85	10,0	10. Tantalit	7,03	65,6

[1]) New-Hampshire. [2]) Bei Limoges. [3]) Connecticut.

Marignac hat die aus den Columbiten abgeschiedene Tantalsäure mit der aus den schwedischen Tantaliten erhaltenen verglichen und ihre völlige Identität nachgewiesen. Andererseits fand Er auch in den Tantaliten

(1) J. pr. Chem. XCV, 103. — (2) N. Arch. ph. nat. XXV, 24.

titansäurehaltige Niobsäure. Schwedischer Tantalit ergab die Zusammensetzung : Columbit. Tantalit.

TaO_5	NbO_5 *)	SnO_2	FeO	MnO	Summe
65,60	10,88	6,10	8,95	6,61	98,14

*) mit TiO_2.

Marignac schliefst auf Grund der identischen Constitution und des Isomorphismus der Niob- und Tantalsäure, dafs die Columbite und Tantalite die allgemeine Formel (FeO, MnO)(NbO_5, TaO_5) haben, dafs ihre Zusammensetzung zwischen den Extremen

TaO_5	85,5	und	NbO_5	78,8
FeO	14,5		FeO	21,2
für die reinsten Tantalite			für die Niobite von Grönland	

schwankt und dafs ihr Gehalt an Tantalsäure annähernd proportional ihrer Dichte zunimmt. Die in der oben gegebenen Reihe ersichtlichen Abweichungen setzt Derselbe auf Rechnung der unvollkommenen Scheidungsmethoden der beiden verwandten Säuren einerseits und des schwankenden (nicht bestimmten) Gehalts an Zinnoxyd andererseits.

R. Hermann (1) theilt als das Resultat einer erneuten Analyse des Aeschynits (2) die nachstehende, der Formel $3(2RO, TiO_2) + 2RO, Il_2O_3$ entsprechende Zusammensetzung dieses Minerals mit : Aeschynit, Euxenit.

Il_2O_3	Nb_2O_3	TiO_2	ThO	CeO, LaO, DiO	YO	FeO	CaO	X *)	Summe
29,00	8,80	15,05	22,91	15,96	5,30	6,00	1,50	1,70	100,72

*) Glühverlust.

Für den Euxenit berechnet Hermann, nach den Analysen von Strecker und Forbes, dieselbe Formel wie für den Aeschynit, und beide Mineralien würden sich nur dadurch unterscheiden, dafs RO im Euxenit vorzugsweise aus Yttererde und Uranoxydul, im Aeschynit dagegen aus Thorerde und den Oxyden der Cergruppe gebildet wird. Marignac (3) betrachtet dagegen, gestützt auf Seine

(1) J. pr. Chem. XCV, 128. — (2) Jahresber. f. 1850, 748. — (3) N. Arch. ph. nat. XXV, 29.

Untersuchungen über die Scheidung der Niobsäure von der Titansäure, durch die vorliegenden Analysen des Euxenits das Verhältnifs der Niobsäure zur Titansäure nicht einmal als annähernd festgestellt. Er erhielt bei einer Bestimmung 2,66 pC. Wasser und 52,23 pC. metallischer Säuren. Bei der Verwandlung in die Kaliumfluordoppelsalze, Umkrystallisiren derselben und Zersetzung mit Schwefelsäure lieferten diese Säuren 49,1 pC. titanhaltige Niobsäure und 43,7 pC. Titansäure. Das Verhältnifs der Niobsäure zur Titansäure scheint hiernach = 268 : 243 zu sein. Aus dem stattgehabten Verlust von 7,2 pC. ist übrigens die Unvollkommenheit auch dieser Methode ersichtlich.

Samarskit, Yttroilmenit und Pyrochlor. R. Hermann (1) hat Seine Analysen des Samarskits, Yttroilmenits und Pyrochlors unter der Annahme neu berechnet, dafs die darin aufgefundenen Säuren eine gewisse Menge Ilmensäure enthalten. Eine erneute Analyse des Yttroilmenits unter Anwendung des S. 209 angedeuteten Scheidungsverfahrens ergab die Zusammensetzung :

TiO_2	Il_2O_3	Nb_2O_3	YO	UrO	FeO	MnO	MgO	ThO	CeO, LaO, DiO	Summe
3,00	31,29	23,80	21,03	3,01	11,07	0,26	0,80	2,83	2,48	99,57

welche der allgemeinen Formel $2\,RO, R_2O_3$ entspricht.

Auch den Pyrochlor von Miask hat Hermann abermals mit folgendem Resultate analysirt :

TiO_2	Nb_2O_3	Il_2O_3	ThO	CeO, LaO, DiO	FeO	CaO	KO	NaO	Fl	Summe
3,23	13,65	48,15	8,88	6,20	1,54	11,97	0,54	2,69	2,21	99,06

Die Titansäure als Verunreinigung betrachtend, interpretirt Hermann diese Zusammensetzung durch die Formel $2\,(3\,RO, 2\,R_2O_3) + RFl$. — Derselbe giebt endlich die folgende Zusammenstellung der Mineralien mit tantalähnlichen Säuren und schliefst aus der Einfachheit des Sauerstoffverhältnisses der Monoxyde und Sesquioxyde (Säuren), dafs die chemische Constitution dieser Mineralien richtig erkannt ist :

(1) J. pr. Chem. XCV, 108.

	Formel	Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3
Fergusonit, Tyrit, Kalityrit	$3RO, R_2O_3 + nHO$	1 : 1
Samarskit, Yttroïlmenit, Yttrotantalit	$2RO, R_2O_3$	1 : 1,5
Pyrochlor	$2(3RO, 2R_2O_3) + RFl$	1 : 2
A. Columbit	RO, R_2O_3	1 : 3
B. Columbit	$3RO, R_2O_4$	1 : 4
Tantalit	$2RO, 3R_2O_3$	1 : 4,5

Wöhlerit.

Der schon von Scheerer (1) untersuchte Wöhlerit von Brevig enthält nach R. Hermann's (2) erneuter Analyse :

Nb_2O_3	SiO_2	ZrO	CaO	FeO	MnO	MgO	NaO	HO	Summe
11,58	29,16	22,72	24,98	1,28	1,52	0,71	7,63	0,33	99,91

Er berechnet daraus die Formel $10(2RO, SiO_2) + RO, Nb_2O_3$. In der aus dem Wöhlerit abgeschiedenen Zirkonerde liefsen sich weder die Oxyde der Cergruppe, noch Titansäure, Thorerde oder Yttererde nachweisen.

Tantalsäure und Titansäure im Wolfram.

Marignac (3) fand einen von der Darstellung der Wolframsäure herrührenden Rückstand von Wolfram bestehend aus 42,4 pC. metallischer Säuren, 29,4 pC. Kieselsäure und 16,2 pC. Glühverlust (Wasser und Schwefelsäure). Das Säuregemenge enthielt TaO_5 17,3 pC.; NbO_5 76,3 pC.; TiO_2 5,4 pC.

Sulfate. Kainit und Schönit.

C. Zincken (4) bezeichnet ein in dem Leopolds-Schachte von Leopoldshall bei Stafsfurt vorkommendes, Kali, Natron, Magnesia, Kalk, Chlor, Schwefelsäure und Wasser enthaltendes Salz als Kainit (von *καινός*, neu). Dasselbe findet sich nur derb; es hat die Härte 2,5, das spec. Gew. 2,131, zerspringt leicht in scharfkantige Stücke von ebenem bis splitterigem Bruch und ist graugrün, durchscheinend. Eine von Graf (5) analysirte Probe ergab nachstehende Zusammensetzung, auf welche die For-

(1) Berzelius' Jahresber. XXIV, 289. — (2) J. pr. Chem. XCV, 123; Jahrb. Min. 1866, 89. — (3) N. Arch. ph. nat. XXV, 28. — (4) Jahrb. Min. 1865, 310. — (5) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 288 in Jahrb. Min. 1865, 859; Chem. Centr. 1866, 228.

mel $5[MgO(CaO), SO_3] + 4[K(Na)Cl] + 14HO$ berechnet wird:

MgO	CaO	K	Na	SO_3	Cl	HO	Summe
14,78	0,15	17,88	2,96	28,09	19,69	18,52	102

E. Reichardt (1) fand für dieses Salz keine eine Formel zulassende Zusammensetzung; gröfsere Stücke desselben waren dagegen mit 1 bis 2''' dicken Krusten bedeckt, welche nach A. Reichardt's Analyse die der Formel $KO, SO_3, MgO, SO_3 + 6HO$ entsprechende Zusammensetzung A. ergaben:

	KO	MgO	SO_3	Cl	HO	Summe
A.	23,285	10,405	39,738	0,277	26,868	100,000
ber.	23,46	9,94	39,76	—	26,84	100,00

Reichardt nennt dieses bekannte Salz Schönit.

Anhydrit. An Anhydritkryställchen aus dem Kieserit von Stafsfurth beobachtete R. Blum (2) die Combinationen $\infty P . \bar{P}\infty$; $\infty P . \bar{P}\infty . m\breve{P}\infty$; $\infty P . m\breve{P}\infty$; $\infty P . \bar{P}\infty . 0P$; $\infty P . m\breve{P}\infty . 0P$; $\infty P . \bar{P}\infty . m\bar{P}\infty . \infty\bar{P}\infty$ (es ist $\infty P = 100^0 30'$; $\infty\bar{P}n = 77^0 40'$). Die Flächen von $\bar{P}\infty$ zeigen horizontale, die von ∞P starke verticale Streifung; auf den letzteren sind Andeutungen mehrerer Prismen wahrzunehmen.

Mamanit. Ein auf dem Carnallit von Maman in Persien als feiner, blätterig- faseriger Ueberzug oder auch als Concretionen zwischen den Steinsalzschichten vorkommendes, dem Polyhalit ähnliches Tripelsulfat von der Formel $KO, SO_3, 2(MgO, SO_3), 3(CaO, SO_3) + 3HO$ bezeichnet A. Goebel (3) als Mamanit.

Fauserit. Breithaupt (4) bezeichnet ein natürliches, der Formel $MgO, SO_3 + 2(MnO, SO_3) + 16HO$ entsprechendes Doppelsalz von schwefels. Magnesia und Manganoxydul als Fauserit. Es krystallisirt im rhombischen

(1) Jahrb. Min. 1865, 602. — (2) Jahrb. Min. 1865, 600. — (3) In der S. 912 angeführten Abhandlung. — (4) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 109, 301 in Jahrb. Min. 1865, 479, 858.

System; $\infty P = 88^{0},42$; die ziemlich grofsen Krystalle zeigen aufser dem Hauptprisma noch die Flächen von P, ferner $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} 2$ (= $54^{0},39$) und $\infty \breve{P} {}^4/_3$ (= $107^{0},50$). Härte 2,5 bis 2,75; spec. Gew. 1,88; röthlich und gelblichweifs oder auch wasserhell. Die von Mollnar ausgeführte Analyse gab:

	SO_3	MgO	MnO	HO	Summe
gefunden	34,49	5,15	19,61	42,66	101,91
berechnet	33,78	5,63	20,05	40,54	100,00

Bleivitriol. V. v. Zepharovich (1) hat an Bleivitriolkrystallen von Schwarzenbach und Miss in Kärnthen die neuen Flächen $^1/_3$ P, $^1/_4$ P und $^1/_3 \bar{P} \infty$ (wenn $\bar{P} \infty$ bei Naumann als ∞P, und $\infty \breve{P} \infty$ bei Naumann als 0 P betrachtet wird) beobachtet.

Langit. N. St. Maskelyne (2) hat den von Pisani schon analysirten Langit (3) genauer beschrieben. Derselbe findet sich in Cornwall auf Gesteinen als grünlich-blauer krystallinischer Ueberzug und in freien Krystallen des rhombischen Systems, an welchen die Flächen $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \bar{P} \infty$. ∞P . $2 \breve{P} \infty$. ∞P, mit den Neigungen $\infty P : \infty P$ an der Brachydiagonale = 123°44′; $\infty \breve{P} \infty : \infty P$ = 118°8′; $0 P : 2 \breve{P} \infty$ = 128°14′ beobachtet wurden, entsprechend dem Parameterverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,5347 : 1 : 0,6346. Die Flächen 0 P und $\infty \breve{P} \infty$ besitzen lebhaften Glanz. Die Krystalle sind häufig zu Zwillingen verwachsen, mit der Normale zu ∞ P als Zwillingsaxe; sie scheinen nach 0 P und $\infty \breve{P} \infty$ spaltbar zu sein; ihr spec. Gew. beträgt 3,48 bis 3,50, ihre Härte liegt unterhalb 3. In der Richtung der Hauptaxe und nach der Makrodiagonale erscheinen sie mit verschiedener blauer bis blaugrüner Farbe. Beim Erhitzen färbt sich das Mineral unter Ent-

(1) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 1; Jahrb. Min. 1865, 473. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 392 (kürzer: ebendaselbst, 86); Phil. Mag. [4] XXIX, 473; J. pr. Chem. XCVII, 189. — (3) Jahresber. f. 1864, 857.

Langit. wickelung von Wasser zuerst grün (bei 100° entweichen 1,54 pC., bei 180° 7,38 pC. Wasser) und zuletzt unter vollständiger Zersetzung schwarz; auf der Kohle wird es vor dem Löthrohr leicht zu metallischem Kupfer reducirt. In Wasser ist es unlöslich, in Säuren und Ammoniak aber leicht löslich. Seine Zusammensetzung entspricht nach Maskelyne der Formel 4 CuO, SO_3 + 5 HO. — Church (1) bestätigt dagegen durch erneuerte Analysen des im leeren Raum oder bei 100° getrockneten Langits die Pisani'sche Formel 4 CuO, SO_3 + 4 HO oder $\text{G}uS\Theta_4$, $3\,\text{G}uH_2\Theta_2 + H_2O$. Es wurde gefunden A. von Church, B. und C. von R. Warington jun.:

	CuO	SO_3	HO	Summe
A.	67,48	16,79	15,73	100,00
B.	67,31	16,72	16,25	100,28
C.	67,88	16,88	15,53	100,29
berechnet	67,65	17,02	15,33	100,00

Waringtonit. Brochantit. Als Waringtonit bezeichnet Maskelyne (2) ein anderes, mit dem Langit öfter vorkommendes basisches Kupfersulfat, das in keilförmigen Gestalten auftritt (mit den Flächen 0P, $\infty P \infty$ und einigen anderen Prismenflächen und Domen, die sämmtlich gekrümmt sind und daher genaue Messungen und die sichere Feststellung des Krystallsystems nicht erlauben). Der Waringtonit hat eine smaragdgrüne bis grünspangrüne Farbe, das spec. Gew. 3,39 bis 3,47 und die Härte 3 bis 3,5. Die Zusammensetzung desselben entspricht nach Maskelyne im lufttrockenen Zustande, abgesehen von kleinen Mengen von Kalk, Magnesia und Eisen, der Formel 4 CuO, SO_3 + 4 HO. Church sowie Pisani analysirten, wie schon im Jahresber. f. 1864, 858 erwähnt ist, dieses für Brochantit gehaltene und vielleicht damit identische Mineral

(1) In der S. 903 angeführten Abhandlung. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XIV, 397; Phil. Mag. [4] XXIX, 473; J. pr. Chem. XCVII, 189.

ebenfalls, und Church stellt dafür die Formel $2 CuSO_4, 5 CuH_2O_2$ auf. Brochantit.

Hell smaragd- oder grasgrüner Brochantit aus Chile ergab bei v. Kobell's (1) Analyse (nach Abzug eines beigemengten wasserhaltigen Thonerdesilicats) die der Formel $2(CuO, SO_3) + 5(CuO, HO)$ entsprechende Zusammensetzung:

SO_3	CuO	HO	Summe (2)
19,72	68,87	11,42	100,0

G. Tschermak (3) fand in einem smaragdgrünen, angeblich aus Sidney stammenden Sand, neben etwas Atacamit, Krystalle, welche nach der Form wie der Zusammensetzung (A.) auf Brochantit deuten.

	Cl	SO_3	CuO	HO	Summe
A.	0,7	18,5	69,2	11,8	100,2.

A. H. Church (4) fand bei einer erneuten Untersuchung des von Pisani (5) analysirten Devillins von Cornwall insofern eine etwas abweichende Zusammensetzung, als das Mineral nach sorgfältiger Entfernung einer dunkelblauen Verbindung kein Eisen enthält. Church reclamirt für das Mineral den ihm schon früher von Maskelyne gegebenen Namen Lyellit und berechnet aus nachstehender Analyse die Formel $CuCa, 2 SO_4, 3 CuH_2O_2 + 3 H_2O$. Devillin. (Lyellit.)

CuO	CaO	SO_3	H_2O	X *)	Summe
51,18	7,81	23,50	16,88	0,68	100,00

*) Hygroscopisches Wasser und Spuren von Eisen.

G. Tschermak (6) beobachtete dagegen, dafs der Devillin aus Cornwall, in welchem sich auch unter dem

(1) J. pr. Chem. XCVI, 251; Jahrb. Min. 1865, 225. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 731; f. 1861, 1028; f. 1862, 215; f. 1863, 858; f. 1864, 858. — (3) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 131; Chem. Centr. 1865, 614; im Ausz. Jahrb. Min. 1865, 481. — (4) Chem. soc. J. [2] III, 83; Bull. soc. chim. [2] IV, 198; Chem. Centr. 1865, 1152. — (5) Jahresber. f. 1864, 858. — (6) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 127; Chem. Centr. 1865, 612; vorläufige Anzeige: Wien. acad. Anz. 1865, 14; Jahrb. Min. 1865, 621.

Mikroscop weiſse perlmutterglänzende Schuppen neben Schichten eines blauen Minerals erkennen lassen, durch Wasser bis zu 18 pC. Gyps entziehen läſst, während der unlösliche Theil die Zusammensetzung des Langits hat.

Coquimbit. Ein dem Coquimbit verwandtes ochergelbes Eisenoxydsulfat aus den Kupfererzgruben der Algodon-Bai in Bolivien enthält nach v. Bibra's (1) Analyse :

SO_3	Fe_2O_3	CaO	HO	X*)	Summe
30,23	43,89	4,21	21,20	0,47	100,00

*) Verlust, Kupfer und Phosphorsäure.

Borate. Staſsfurtit. Bischof (2) betrachtet den Staſsfurtit mit der Formel 2 (3 MgO, 4 BoO_3) + MgCl als eine dimorphe Form des Lüneburger Boracits, während Heintz (3) nach den Analysen von Siewert und Rey für das bei 120° getrocknete Salz die 2 pC. Wasser erfordernde Formel 2 (3 MgO, 4 BoO_3) + MgCl, HO aufstellt. A. Steinbeck (4) überzeugte sich durch eine Reihe von Versuchen, daſs der gut ausgewaschene und bei 110° getrocknete Staſsfurtit erst bei der stärksten Rothglühhitze einen wesentlichen Gewichtsverlust (8 bis 9 pC.) erleidet, indem Borsäure verflüchtigt wird und das Chlormagnesium in Magnesia übergeht. Beim Erhitzen des mit Bleioxyd gemengten Minerals ergab sich dagegen, daſs zwischen 200 und 250° 0,481 pC., in der Schmelzhitze des Gemenges noch 0,12 pC., im Ganzen also nur 0,6 pC. Wasser entweichen, welches als zwischen den Krystallen eingeschlossenes Mutterlaugenwasser zu betrachten ist. Der Staſsfurtit wäre demnach eine dimorphe Form des Lüneburger Boracits.

Carbonate. Kalicin. F. Pisani (5) bezeichnet ein zu Chypis im Wallis

(1) In der S. 866 angeführten Abhandlung. — (2) Die Steinsalzwerke von Staſsfurt. — (3) Jahresber. f. 1859, 815. — (4) Pogg. Ann. CXXV, 68; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1865, 567 (vgl. auch Huyssen im Jahrb. Min. 1865, 329). — (5) Compt. rend. LX, 918; Bull. soc. chim. [2] IV, 196; J. pr. Chem. XCIV, 506; Zeitschr. Chem. 1865, 539; Chem. Centr. 1865, 848.

unter einem abgestorbenen Baum gefundenes krystallinisches Salz von der Zusammensetzung des zweifach-kohlens. Kali's, $KO, 2CO_2 + HO$, als *Kalicin*. Die Analyse ergab :

KO	CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Wasser	X *)	Summe
42,60	42,20	2,50	1,84	7,76	3,60	100,00

*) Sand und organ. Materie.

Ein zu Alston-Moore, Cumberland, in langen dünnstengeligen oder faserigen Parthieen vorkommender Arragonit von der Härte 5,5 bis 6 und dem spec. Gew. 2,839 bis 2,841 enthält nach der von Breithaupt (1) mitgetheilten Analyse Cl. Winkler's : Arragonit.

CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaFl	Summe
97,35	2,49	Spur	99,84.

E. E. Schmidt (2) hat die Krystallform des Arragonits von Großkammsdorf bei Saalfeld beschrieben. Derselbe hat das spec. Gew. 2,932, die Härte 4 und enthält weder Baryt noch Strontian und nur Spuren von Magnesia.

C. U. Shepard (3) theilt eine erneute Analyse des schon von Jenzsch (4) untersuchten, von Breithaupt (5) Spartaït genannten Kalk-Manganoxydul-Carbonats von Sterling, Sussex County, New-Jersey, mit. Spec. Gew. 2,815. Die der Formel ($^1/_5$ MnO, $^4/_5$ CaO), CO_2 entsprechende Analyse ergab : Spartaït. (Calcimangit.)

	MnO	CaO	CO_2	Summe
gefunden	13,79	43,65	42,01	99,45
berechnet	13,79	43,49	42,72	100,00.

Um einer Verwechselung mit dem (von Brooke und Miller als Spartalit bezeichneten) Rothzinkerz vorzubeugen, schlägt Shepard den Namen Calcimangit vor.

K. Szymanski (6) fand in einem rauchgrauen, etwas bituminösen Dolomit von Zawierce in Polen : Dolomit.

(1) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 319 in Jahrb. Min. 1865, 743. — (2) Pogg. Ann. CXXIV, 147; Jahrb. Min. 1866, 93. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 174; J. pr. Chem. XCVII, 126. — (4) Jahresber. f. 1855, 973. — (5) Jahresber. f. 1858, 732. — (6) Jahrb. Min. 1865, 601.

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	MnO, CO_2	SiO_3	Al_2O_3	HO	Summe
58,81	36,95	1,21	0,18	0,87	0,89	1,05	99,46.

Magnesit.

Bei Flachau (Salzburg) finden sich nach v. Zepharovich (1) in der Grauwackenformation Magnesitkrystalle von der Combination 0 P . ∞ P. Der Endkantenwinkel des Spaltungsrhomboëders wurde = 106°58′, das spec. Gew. = 3,015 gefunden. Die Zusammensetzung ist nach einer Analyse von K. Sommer :

CO_2	FeO	CaO	MnO	Fe_2O_3	X *)	Summe
49,67	44,53	0,65	0,28	3,62	0,58	99,33

*) Unlösliches.

Sideroplesit.

Sideroplesit (2) kommt nach v. Zepharovich in derselben Formation bei Dienten in linsenförmigen Gestalten vor, begleitet von Dolomitrhomboëdern und Bergkrystall. Das spec. Gew. wurde = 3,699, der Endkantenwinkel der Spaltungsrhomboëder = 107°5′16″ gefunden. Die von K. Sommer ausgeführte Analyse ergab :

CO_2	FeO	MnO	MgO	CaO	Fe_2O_3	Summe
40,31	43,86	2,57	10,46	0,40	4,07	101,76.

Berechnet man das Eisenoxyd als kohlens. Oxydulsalz, so entspricht die Zusammensetzung der Formel $8(FeO, CO_2) + 3(MgO, CO_2)$.

Spatheisenstein.

H. Vohl (3) fand für einen Spatheisenstein von Linz am Rhein die Zusammensetzung :

FeO	MgO	MnO	SiO_3	CO_2	X *)	Summe
57,730	5,935	Spur	0,133	35,210	0,992	100,000

*) Verlust.

T. L. Phipson (4) analysirte ein Süfswasser-Fossil (wahrscheinlich *Unio Urii* Fl.) aus den Kohlengruben von Tipton in Staffordshire mit nachstehendem Resultat :

FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	MnO, CO_2	PO_5	Al_2O_3, SiO_3	HO	Summe
74,55	6,20	3,20	1,20	0,20	13,50	1,20	99,85.

Zinkblüthe.

A. Göbel (5) fand für eine bei Taft, Prov. Jesd, in

(1) Aus Prager Sitzungsber. 1865, II, 18 in Jahrb. Min. 1866, 455. — (2) Ebendaselbst. — (3) Dingl. pol. J. CLXXII, 154; Jahrb. Min. 1865, 328. — (4) Chem. News XII, 255. — (5) Aus dem Petersb. acad. Bull. V, 407 in Jahrb. Min. 1865, 324.

Persien in Drusenräumen des Dolomits als weiſse schalige Krusten vorkommende Zinkblüthe die nachstehende, der Formel 5(ZnO, CO_2) + 8(ZnO, HO) + HO entsprechende Zusammensetzung : Zinkblüthe.

ZnO	CuO	PbO	CO_2	SiO_3	HO	Summe
73,02	0,48	0,42	15,20	0,22	11,09	100,43.

v. Zepharovich (1) beschrieb das Vorkommen von krystallisirtem Cerussit und von krystallisirtem Malachit nebst spärlichem Azurit in Hohlräumen des Bournonitlagers von Olsa in Kärnthen (vgl. S. 869). Auch eine in Malachit umgewandelte Druse groſser Azuritkrystalle wurde an demselben Orte gefunden.

G. Jenzsch (2) macht darauf aufmerksam, daſs auch der Apatit zu den Mineralien gehört, welche Flüssigkeitseinschlüsse enthalten. Die nicht ganz mit Flüssigkeit gefüllten Hohlräume sind schon mit der Lupe wahrnehmbar und bedingen das milchige Ansehen der Apatitkrystalle. Phosphate und Arseniate. Apatit.

R. de Luna (3) hat den in Estremadura in Spanien, bei Caceres, Logrosan und Montanchez in reichen Lagern sich findenden Phosphorit untersucht. Die Analyse ergab I. a. und b. für Phosphorit von Caceres; II. für Phosphorit von Montanchez, in 100 Th. : Phosphorit.

	3 CaO, PO_5	HO *)	Fe_2O_3	X **)	CaO, CO_2
I. a.	72,70	3,00	3,85	21,05	—
I. b.	50,10	1,38	1,55	47,02	—
II.	85,03	2,40	2,22	—	10,35

*) In der Glühhitze entweichend. — **) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

D. Forbes (4) analysirte ebenfalls den derben weiſsen Phosphorit von Estremadura (von der Härte 4,5 und dem spec. Gew. 2,92 bis 3,0) und fand :

CaFl	CaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2	X *)	HO	Summe
8,01	0,16	41,08	0,12	1,75	1,19	44,12	Spur	0,40	1,41	1,44	99,68

*) Unlösliches.

(1) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 112. — (2) Pogg. Ann. CXXVI, 187. — (3) Compt. rend. LXI, 47; J. pr. Chem. XCVII, 446; Dingl. pol. J. CLXXVII, 495. — (4) Phil. Mag. [4] XXIX, 340; Chem. Centr. 1865, 528; Jahrb. Min. 1866, 364.

T. L. Phipson (1) fand ein in Wales (England) aufgefundenes, dunkel olivenfarbenes Phosphat aus wechselnden Mengen von phosphors. Kalk und Eisen bestehend.

Brushit. G. E. Moore (2) beschreibt unter dem Namen Brushit ein von W. E. Brown in einem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meer aufgefundenes Kalkphosphat. Dasselbe bildet in dem Guano $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll weite Ausfüllungen von kleinen glänzenden Krystallen, von der Härte 2,25 und dem spec. Gew. 2,208. Die Analyse führte zu nachstehender, der Formel 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO entsprechenden Zusammensetzung :

	CaO	PO_5	HO	Summe
gefunden I.	32,65	41,50	26,33	100,48
gefunden II.	32,73	41,32	26,40	100,45
berechnet	32,49	41,34	26,07	100,00.

Der Brushit krystallisirt in dünnen, nicht über $^1/_8$ Zoll langen Prismen, welche nach J. D. Dana's Bestimmung (3) dem monoklinometrischen System angehören und die Combination ∞P . $(\infty P \infty)$. $-P$ zeigen, zuweilen mit einer hinteren rauhen Fläche, die aus der oscillatorischen Combination zweier Octaëderflächen entstanden ist. Die Krystalle sind nach $(\infty P \infty)$ und nach 0 P spaltbar. Es ist $\infty P : \infty P = 142^0 26'$; $\infty P : (\infty P \infty) = 108^0 47'$; $0 P : \infty P \infty = 117^0 15'$; $-P : (\infty P \infty) = 101^0 40'$; $-P \infty : \infty P \infty = 95^0 15'$; entsprechend dem Axenverhältniſs der Grundpyramide a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 1 : 2,614 : 0,5396, mit dem schiefen Axenwinkel = $62^0 45'$.

A. Julien (4) fand dasselbe Phosphat in dichten Krusten von krystallinischer Structur auf dem Guano der Insel Sombrero. Dasselbe ist weiſs, nur auf der Oberfläche gelblich, durchscheinend, in dünnen Blättchen durch-

(1) Chem. News XII, 219; Bull. soc. chim. [2] V, 359. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 43; Instit. 1865, 184; J. pr. Chem. XCV, 319; Zeitschr. Chem. 1865, 520; Chem. Centr. 1865, 496; Jahrb. Min. 1866, 88; Bull. soc. chim. [2] VI, 122. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 45. — (4) Sill. Am. J. [2] XL, 367.

sichtig, von unebenem Bruch, der Härte 2,76 und dem spec. Gew. 2,953 bis 2,999. Die Analyse ergab einen Gehalt von 96,8 pC. des reinen Phosphats, 2 CaO, HO, PO_5 + 4 HO.

Metabrushit, Zeugit, Ornithit.

Julien (1) beschreibt ferner unter den Namen Metabrushit, Zeugit und Ornithit die nachstehenden, ebenfalls im Sombrero-Guano aufgefundenen Kalkphosphate. Der Metabrushit, 2 CaO, HO, PO_5 + 3 HO, bildet nach J. D. Dana's Bestimmung monoklinometrische, oft bis 1 Zoll lange und halb so breite Prismen von der Combination $\infty P\infty \,.\, (\infty P\infty) \,.\, + P\infty$, von welchen Flächen die beiden letzteren gestreift sind. Genaue Messungen waren wegen der unvollkommenen Ausbildung der Krystalle nicht möglich; sie sind parallel $(\infty P\infty)$ leicht spaltbar. Härte 2,75; spec. Gew. 2,288 bis 2,362. Aus der nachstehenden Analyse berechnet Julien, dafs das Mineral 95,9 pC. des reinen Phosphats von obiger Formel enthält :

HO	PO_5	CaO	MgO	SO_3	X *)	Y **)	Summe
21,826	42,721	32,977	0,524	0,052	1,505	0,795	100,380

*) Feuchtigkeit und organ. Substanz, — **) Thonerde, Eisenoxyd.

Der Zeugit findet sich in dem Metabrushit ähnlichen pseudomorphen Krystallen von weifser, strohgelber oder brauner Farbe, der Härte 3,25, dem spec. Gew. 2,971 bis 3,030 und der Zusammensetzung :

CaO	MgO	PO_5	CO_2	SO_3	Fe_2O_3 *)	NaCl	X **)	Summe
44,21	3,59	46,55	0,24	0,19	0,66	1,08	3,02	99,54

*) und Thonerde. — **) Wasser, organische Substanz und Spuren von Fluor.

Nach den Ergebnissen dieser Analyse nimmt Julien an, dafs der Zeugit 85,6 pC. eines Kalkphosphats enthalte, welches mit der Formel 8 CaO, 3 PO_5 = 2 CaO, PO_5 + 2 (3 CaO, PO_5) als eine Verbindung von Metabrushit und Ornithit zu betrachten sei. Dieses letztere Phosphat, der Ornithit, findet sich in den Höhlungen des Korallenkalks in kleinen monoklinometrischen Krystallen von der Härte

(1) Sill. Am. J. [2] XL, 367.

2,5. Seine Zusammensetzung entspricht einem Gehalt von 94,2 pC. an dem Kalkphosphat $3\,CaO,\ PO_5 + 2\,HO$:

CaO	MgO	PO_5	HO *)	Fe_2O_3, Al_2O_3	Summe
45,768	Spur	40,139	9,449	4,623	99,979

*) Mit Spuren von organischer Substanz.

Wasserhaltiges Kalk-Thonerdephosphat.

Ein weifses, die Höhlungen und Ritzen von Quarzkrystallen aus Tavistock in Devonshire ausfüllendes, unter dem Mikroscop als kleine nadelförmige Krystalle erscheinendes Pulver ergab bei A. H. Church's (1) Analyse die Zusammensetzung eines wasserhaltigen Kalk-Thonerdephosphats von der Formel $3\,\mathrm{CaO},\ P_2O_5,\ Al_4O_3 + 3\,H_2O = 3\,CaO,\ PO_5,\ Al_2O_3,\ 3\,HO$:

	CaO	Al_2O_3	PO_5	HO	Summe
gefunden	36,27	22,40	30,36	12,00	101,03
berechnet	35,97	22,06	30,41	11,56	100,00.

Eines ähnlichen Phosphats erwähnt auch Damour (2) als Bestandtheil des Diamantsandes von Bahia.

Churchit.

Church (3) untersuchte ferner ein wasserhaltiges Ceroxydul-Kalk-Phosphat aus Cornwall. Es findet sich auf einem Quarzgestein als krustenförmiger Ueberzug, der dem Wawellit ähnlich, aus kleinen fächerförmigen, wahrscheinlich dem schiefrhombischen System angehörenden Prismen besteht. Die Farbe ist blafs rauchgrau, mit einem schwachen Stich ins Fleischrothe, die Härte etwa über 3, und das (nur annähernd ermittelte) spec. Gew. 3,14. Die Analyse ergab folgende, der Formel $5\,\mathrm{CeO},\ \mathrm{CaO},\ 2\,P_2O_5 + 8\,H_2O$ oder $(^5/_6\,CeO,\ ^1/_6\,CaO)_3,\ PO_5 + 4\,HO$ entsprechende Zusammensetzung :

	CeO	CaO	PO_5	HO *)	Summe
gefunden	51,87	5,42	28,48	14,93	100,70
berechnet	52,73	5,47	27,73	14,07	100,00

*) Etwas Fluorwasserstoff enthaltend.

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 263; J. pr. Chem. XCVII, 365; Bull. soc. chim. [2] V, 357. — (2) Jahresber. f. 1853, 930. — (3) Chem. Soc. J. [2] III, 259; Chem. News XII, 121; J. pr. Chem. XCVII, 364; Chem. Centr. 1866, 255; Bull. soc. chim. [2] V, 357.

C. Greville Williams (1) erkannte auf optischem Wege, dafs das vorstehende Mineral neben Cer auch Didym enthält und giebt ihm den Namen Churchit.

Globosit. Ein auf der Grube Arme Hülfe zu Ullersreuth bei Hirschberg im Reufsischen, sowie auf einer Kobaltgrube zu Schneeberg in Sachsen selten vorkommendes Eisenoxydphosphat wird von Breithaupt (2) als Globosit bezeichnet, weil es sich in kleinen aufgewachsenen Kugeln findet, die im Innern aus keilförmig auseinanderlaufenden Stengeln bestehen. Es ist wachsgelb oder hellgelblichgrau, auf der Oberfläche weifs, von der Härte 6 bis 6,5, dem spec. Gewicht 2,825 bis 2,827 und enthält nach Fritzsche:

PO_5	SiO_3	AsO_5	Fe_2O_3	CuO	CaO	MgO	HO*)	Summe
28,89	0,24	Spur	40,86	0,48	2,40	2,40	28,94	100,05

*) Und etwas Fluor.

Uranit. Für einen blafsgrünen, dem Autunit (Kalk-Uranit) sehr ähnlichen Kupfer-Uranit aus Cornwall fand A. H. Church (3) die nachstehende, der bisherigen Formel $2\,U_2O_3$, CuO, $PO_5 + 8\,HO$ oder $2\,U_4\Theta_3$, $Cu\Theta$, $P_2\Theta_5 + 8\,H_2\Theta$ entsprechende Zusammensetzung:

	U_2O_3	CuO	CaO	PO_5	AsO_5	HO	Summe
gefunden	61,00	8,56	0,62	13,94	1,96	14,16	100,24
berechnet	61,18	8,44	—	15,10	—	15,28	100,00.

Church ist der Ansicht, es seien alle apfelgrünen oder zeisiggrünen Uranite zu den wahren Kupferuraniten zu rechnen, sofern der Autunit stets eine citronengelbe oder schwefelgelbe Farbe habe.

Fritzscheït. Breithaupt (4) bezeichnet ein dem Uranit nahestehendes und mit diesem auf einer Rotheisenerz-Lagerstätte zu Neuhammer bei Neudeck in Böhmen, sowie auf der Grube Georg Wagsfort zu Johanngeorgenstadt vor-

(1) Chem. News XII, 183. — (2) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 321 in Jahrb. Min. 1865, 743. — (3) Chem. News XII, 183. — (4) Aus der Berg- und Hüttenmänn. Zeitung XXIV, 302 in Jahrb. Min. 1865, 743.

kommendes Mineral als Fritzscheït. Es ist röthlichbraun bis hyacinthroth, von der Härte 2 bis 3, dem spec. Gew. 3,504, und enthält Uranoxydoxydul, Manganoxydul, Vanadinsäure, Phosphorsäure und Wasser.

Bayldonit. A. H. Church (1) bezeichnet ein wasserhaltiges Blei-Kupfer-Arseniat aus Cornwall als Bayldonit. Es findet sich in kleinen warzigen Concretionen von grasgrüner oder schwärzlichgrüner Farbe, unebenem, schwach muscheligem Bruch und mehr oder minder deutlichem Harzglanz. Härte 4,5; spec. Gew. 5,35. Die zur Formel PbΘ, 3 ΘuΘ, $As_2Θ_5$ + 2 $H_2Θ$, oder PbΘ, 2 ΘuΘ, $As_2Θ_5$ + $ΘuH_2Θ_2$ + $H_2Θ$ führende Analyse ergab :

	PbO	CuO	AsO_5	HO	X *)	Summe
gefunden	30,13	30,88	31,76	4,58	2,65	100,00
berechnet	30,65	32,79	31,61	4,94	—	100,00

*) Eisenoxyd, Kalk und Verlust.

Olivenit. Auf einem Glimmerschiefer von Libethen in Ungarn beobachtete G. Tschermak (2) halbzerstörte Krystalle von Euchroit, 4 CuO, AsO_5 + 7 HO, die in der Art von deutlich ausgebildeten pistaziengrünen Nadeln von Olivenit, 4 CuO, AsO_5 + HO, durchdrungen waren, daſs sich daraus deutlich die Entstehung des Olivenits aus Euchroit ohne vorliegende Pseudomorphose ergiebt.

Chloride. Carnallit. Nach A. Göbel (3) findet sich der Carnallit, KCl, 2 MgCl + 12 HO, auch in dem Steinsalzbergwerke von Maman in Persien. Das in harten rothen Knollen auftretende Salz hinterläſst beim Auflösen in Wasser ein ebenfalls roth gefärbtes, weiches, flottirendes Gebilde, welches unter dem Mikroscop als feines, schwammiges, farbloses Gewebe erscheint, dessen structurlose Grundsubstanz mit zahllosen spieſsigen Nadeln und mit roth gefärbten runden Körperchen erfüllt ist. Göbel folgert aus Seinen

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 265; J. pr. Chem. XCVII, 365. — (2) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 129; Chem. Centr. 1865, 618. — (3) N. Petersb. acad. Bull. IX, 1; J. pr. Chem. XCVII, 6; Instit. 1866, 195.

Beobachtungen, dafs dieses auch in dem Carnallit von Stafsfurt wahrnehmbare Schwammgebilde ein organisirter Körper sei, der nach Form und Structur den niedersten bekannten Pflanzen- und Thierformen sich anreihe. J. Fritzsche (1) weist jedoch nach, dafs die von Göbel beschriebenen nadel- und haarförmigen, wie die zellenähnlichen Körper krystallinische Bildungen anorganischer Substanzen sind.

Hornblei. N. v. Kokscharow (2) leitet aus scharfen Messungen gut ausgebildeter Phosgenitkrystalle von Sibbas (Insel Sardinien) für die als Grundform betrachtete tetragonale Pyramide das Axenverhältnifs a : a : c = 1 : 1 : 1,08758 ab. Es ist P : P in den Endkanten = 107°15′45″; P : P an der Hauptaxe = 66°3′45″.

Atacamit. In dem Atacamitsand von Chili findet sich, nach G. Tschermak (3), in Folge eines Gehalts an Brochantit stets eine merkliche Menge von Schwefelsäure. An den Atacamitkrystallen beobachtete Er die Formen ∞P, P̆∞, ∞P̆∞, P, 0P, 2P̆2.

Ausgesuchte Krystallsplitter des Atacamits aus den an diesem Kupfererz sehr reichen Gruben der Algodon-Bai in Bolivien ergaben bei v. Bibra's (4) Analysen :

	CuO	Cu	Cl	HO	Summe
I.	52,54	13,33	14,96	19,17	100,0
II.	53,65	14,75	16,56	15,13	100,0
III.	50,32	14,55	15,90	19,23	100,0
IV.	52,40	14,00	15,07	18,53	100,0.

Ziegelerz. Ein an Atacamit reiches Ziegelerz aus den Gruben der Algodon-Bai in Bolivien ergab bei v. Bibra's (5) Analyse die Zusammensetzung A. und durch Rechnung, wie für zwei weitere Ziegelerze desselben Vorkommens, die Zusammensetzung B., C. und D.

(1) N. Petersb acad. Bull. IX, 56; J. pr. Chem. XCVII, 30. — (2) N. Petersb. acad. Bull. IX, 231. — (3) Wien. acad. Ber. LI (1. Abth.), 133; Chem. Centr. 1865, 616. — (4) In der S. 866 angeführten Abhandlung. — (5) Ebendaselbst.

	Cl	Cu	Fe_2O_3	Sb	Gangart	Summe
A.	4,57	28,84	20,50	Spur	34,42	87,83

	Atacamit	Rothkupfererz	Brauneisenstein	Gangart	X *)	Summe
B.	31,32	10,85	20,50	34,42	2,87	100,0
C.	28,40	12,77	25,00	30,81	3,02	100,0
D.	33,25	13,02	19,07	32,57	2,09	100,0

*) Wasser, Antimon und Verlust.

Tallingit. In der Botallack-Grube in Cornwall findet sich, nach A. H. Church (1), ein neues, dem Atacamit nahestehendes Kupferoxychlorid, der Tallingit. Es bildet grünlichblaue, dünne, aus kleinen Kugeln bestehende, etwas krystallinische Krusten von der Härte 3 und dem spec. Gew. 3,5. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren wie in Ammoniak und wird bei 100° unter Wasserverlust grün. Die Analyse ergab, neben Spuren von Kohlensäure, Arsen, Thonerde und Chlornatrium, die nachstehende, der Formel $GuCl_2, 4 GuH_2O_2 + 4 H_2O$ entsprechende Zusammensetzung :

GuO	Cl	H_2O	Summe
66,24	11,38	24,16	101,78.

Für den Atacamit berechnet Church die Formel $GuCl_2, 3 GuH_2O_2 + H_2O$.

Botallackit. Ein anderes, vielleicht mit dem Atacamit von Tocopilla (Bolivia) identisches Kupferoxychlorid aus der Botallack-Grube bezeichnet Church (2) als Botallackit. Es findet sich in dünnen, blafs berggrünen Krusten von dem spec. Gew. 3,6. Die Analyse ergab die der Formel $GuCl_2, 3 GuH_2O_2 + 3 H_2O$ entsprechende Zusammensetzung :

GuO	Cl	H_2O	Summe
66,25	14,76	22,45	103,32.

Für ein weiteres, aus derselben Grube stammendes blaues Oxychlorid erhielt Church bei einer vorläufigen Analyse Zahlen, welche zu der Formel $GuCl_2 + 6 GuH_2O_2 + 6 H_2O$ führen.

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 77; im Ausz. J. pr. Chem. XCV, 192; Chem. Centr. 1865, 1103; Bull. soc. chim. [2] IV, 197. — (2) Chem. Soc. J. [2] III, 212.

R. Blum (1) beschreibt, im Anschlufs an frühere Mittheilungen (2), nachstehende Pseudomorphosen : 1) Von Eisenoxyd nach Magneteisen von verschiedenen Fundorten. 2) Von Glimmer nach Spinell und Hornblende. 3) Von Chlorit nach Idokras. 4) Von Cerussit nach Bleivitriol. 5) Von Brauneisenstein nach Eisenspath. 6) Von Flufsspath nach Feldspath. 7) Glimmer, zum Theil durch kohlens. Salze verdrängt, zum Theil verändert. Der in den Timaziten (Grünstein-Trachyten) von Schemnitz (Ungarn) vorkommende veränderte Glimmer enthält nach Wolkenhaar's Analyse : Pseudomorphosen.

SiO_3	CO_2	FeO	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
38,34	20,06	16,01	0,89	8,53	21,78	2,06	2,26	0,56	100,44.

Es ergiebt sich hieraus, dafs nahezu die Hälfte des ursprünglichen Minerals (45 pC.) hinweggeführt und durch kohlens. Salze ersetzt worden ist.

(1) Jahrb. Min. 1865, 257. — (2) Jahresber. f. 1863, 847, 850.

Chemische Geologie.

Gesteinsuntersuchungen. Eruptive Gesteine der euganäischen Berge.

G. v. Rath (1) untersuchte eine Anzahl eruptiver Gesteine aus den euganäsischen Bergen bei Padua. I. Feinkörniger, dunkelgrünlichgrauer Dolerit von Teolo, in der Zusammensetzung dem von der Löwenburg im Siebengebirge nahestehend. II. Brauner Oligoklas-Trachyt vom Monte Alto, viel Oligoklas und Hornblende, wenig Glimmer enthaltend. III. Oligoklas-Trachyt von Zovon; mit unvollkommener Tafelstructur, bis 4‴ grofse Oligoklase und viel Magneteisen enthaltend. IV. Schwarzer Trachyt vom Monte Sieva; von schieferiger schwarzer Grundmasse mit kleinen Feldspathkrystallen, dem Perlstein verwandt. V. Sanidin-Oligoklas-Trachyt vom Monte Rosso; in grauer Grundmasse viele Oligoklaskrystalle, aber weniger Sanidin enthaltend. VI. Rhyolit vom Monte Venda; weifse, sehr feinkörnige, scheinbar homogene harte Grundmasse mit unter der Lupe erkennbaren Sanidinen und Quarzkörnchen. VII. Rhyolith von Luvigliano; grau und weifs gefleckte Grundmasse mit vielen Körnern von Quarz und Sanidin, etwas Oligoklas, Hornblende und Magnesia-

(1) Aus der Zeitschr. d. deutschen geolog. Gesellsch. 1864, 71 im Jahrb. Min. 1865, 337.

glimmer. VIII. Grauviolett gefleckter, hornsteinähnlicher Trachyt vom Monte Menone, mit Sanidin, Quarz und Magnesiaglimmer. IX. Brauner hornsteinähnlicher Trachyt vom Monte di Cattajo; enthält viele Krystalle und Körner von Quarz, etwas weniger Sanidin, aber keinen Glimmer. X. Perlstein vom Monte Menone. XI. Schwarzer obsidianähnlicher Pechsteinporphyr vom Monte Sieva; viele kleine Sanidine enthaltend. XII. Grundmasse des braunen Pechsteinporphyrs vom Monte Sieva.

Eruptive Gesteine der euganeischen Berge.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	54,10	11,82	13,92	8,79	5,56	0,47	5,01	1,41	101,08
II.	68,18	13,65	6,69	2,28	0,42	1,73	6,00	—	99,45
III.	68,52	13,16	5,74	1,64	0,14	3,26	8,00	—	100,80
IV.	62,21	12,49	9,32	3,02	1,30	2,57	7,51	2,79	101,21
V.	65,31	15,24	5,10	3,38	1,50	4,08	5,31	—	100,23
VI.	76,08	13,82	1,74	0,85	0,81	3,88	5,29	—	101,68
VII.	74,77	12,26	3,45	0,85	0,21	1,59	5,40	—	98,85
VIII.	81,49	8,50	2,27	0,71	0,21	2,68	3,67	1,12	100,60
IX.	81,60	8,08	2,09	0,47	0,05	1,83	3,45	1,38	98,95
X.	82,80	7,94	1,05	0,35	—	1,85	3,05	3,94	100,98
XI.	71,19	11,86	3,67	0,68	0,37	4,93	4,76	3,39	100,80
XII.	74,46	14,28	1,40	0,39	0,23	1,88	3,42	6,11	99,17

v. Rath (1) analysirte ferner eine feinkörnige graue doleritische Lava (A.) von der vulkanischen Kuppe des Radicofani, sowie amorphe quarzähnliche Körner (B.) aus dem Rhyolith des Monte Amiate im Sienesischen Gebiete.

Lava vom Radicofani.

	Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	2,808	55,00	14,38	9,29	8,51	7,72	2,52	2,25	0,48	100,15
B.	2,851 - 2,869	76,82	14,01	—	1,76	—	7,01 *)		0,40	100,00

*) Aus dem Verlust.

Kosmann (2) hat die Zusammensetzung einiger Laven und des Domits der Auvergne, sowie des Trachyts von Voissières (Mont-Dore) untersucht, hauptsächlich um zu ermitteln, welcher Feldspath, Labradorit oder Oligoklas

Laven der Auvergne.

(1) Aus der Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. 1865, 399 in Jahrb. Min. 1866, 98. — (2) Aus der Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. XVI, 358, 644 in Jahrb. Min. 1865, 485, 622.

Laven der Auvergne.

in den Laven enthalten ist. Die Analyse der Laven ergab : I. Lava des Puy de Colière, unfern des Dorfes Royat; graue, sehr feinkörnige Grundmasse, mit mikroscopischen Krystallen von Labradorit, Blättchen von Magneteisen, grünlichgelben Krystallen von Augit, Körnern von Olivin und Nadeln von Apatit; spec. Gew. 2,98. II. Lava des Puy de Come; graue sehr poröse Grundmasse mit denselben Bestandtheilen; spec. Gew. 2,89. III. Lava von Volvic; höchst poröse, fast homogene Grundmasse, mit Eisenglanz erfüllt; spec. Gew. 2,73 :

	SiO_3	Al_2O_3	X *)	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	PO_5	Cl	HO
I.	50,81	22,59	4,87	—	1,78	0,98	8,19	5,29	4,30	1,00	0,58	0,18	0,12
II.	58,81	19,29	5,85	1,46	2,11	1,80	5,38	3,24	4,55	1,95	0,68	—	—
III.	62,04	20,18	2,02	1,84	1,05	0,87	4,17	0,52	5,47	2,69	—	—	0,11

*) Magneteisen.

Der Domit vom Puy de Dome bildet eine sehr feinkörnige Grundmasse mit Krystallen von Feldspath (Oligoklas), Glimmer und Schüppchen von Eisenglanz. Aus der Zusammensetzung des Oligoklases IV. und der der Grundmasse V. ist die des Domits im Ganzen VI. berechnet :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	X *)	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	PO_5	Cl	HO
IV.	68,28	21,76	1,77	—	—	0,69	8,00	—	7,20	2,12	—	—	—
V.	68,46	15,04	2,46	0,80	0,14	0,08	1,41	0,58	4,48	4,52	2,01	2,29	0,16
VI.	66,26	17,84	2,85	—	0,08	0,88	2,07	0,84	5,60	8,52	1,17	0,17	0,23

*) Eisenglanz.

Der Trachyt von Voissières enthält in einer hellgrauen, sehr feinkörnigen Grundmasse viele Krystalle von Sanidin und Blättchen von Glimmer. VII. Analyse des Sanidins; VIII. der Grundmasse :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
VII.	67,20	17,72	0,56	—	0,77	0,14	6,47	7,09	99,95
VIII.	71,72	14,95	—	1,28	1,18	0,43	6,07	4,93	100,46

Kosmann folgert hieraus, daſs die vulkanischen Gesteine der Auvergne als Glieder einer Reihe erscheinen, welche, mit trachytischen Massen beginnend, durch allmälige Aufnahme basischer Bestandtheile in doleritische Gesteine übergehen.

Lava vom Aetna.

C. W. C. Fuchs und Graebe (1) fanden für Lava von der Aetna-Eruption des Jahres 1865 (von dem Strom in der Schlucht Lingua grossa) die nachstehende Zusammensetzung. Spec. Gew. 2,738. I. Analyse von Fuchs; II. von Graebe:

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Cl *)	Summe
I.	49,27	18,54	6,98	5,62	10,38	3,76	2,22	3,45	0,14	100,36
II.	49,74	18,51	6,50	5,65	10,56	3,75	5,6		—	100,31

*) Als Chlornatrium vorhanden.

Die Lava ist ein Dolerit, in dessen schwarzer, feinkörniger hauptsächlich aus Augit bestehender Grundmasse etwa 3 Millim. grofse Individuen von dunkelgrauem Labrador und sparsame Olivinkörner eingewachsen sind.

Laven von Hawai.

A. Hague (2) analysirte zwei Laven vom Kilauea auf Hawai (Sandwichsinseln). I. Glasartige, äufserst poröse Lava von schwärzlichbrauner Farbe und metallartigem Glanze; von der schnell erkalteten Kruste eines Laven-Stromes. II. Tropfsteinartige, basaltische Lava.

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	50,69	0,70	16,19	5,51	11,02	Spur	10,49	4,28	1,36	0,94	101,18
II.	51,42	—	15,17	2,71	13,94	Spur	10,20	4,72	0,96	1,79	100,91

Vulkanische Asche.

O. Prölls (3) analysirte eine vulkanische Asche, welche am 3. und 4. Januar 1864 vom Vulkan Kloet auf Java in grofser Menge ausgeworfen worden war. Die Asche war ein fein sandiges, hellgraues Pulver, in welchem mittelst der Lupe Bruchstücke von weifsem Labradorit, dunkelgrünem Augit und Körnchen von grünlichgelbem Olivin, aber kein Magneteisen zu erkennen waren. Die Analyse ergab (nach Abzug von 1,25 pC. Wasser) in 100 Th.:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO
53,36	20,41	8,62	7,30	5,37	1,13	3,81

Prölls vergleicht diese vulkanische Asche als in der Zusammensetzung nahe verwandt mit der von Sartorius

(1) Jahrb. Min. 1865, 711. — (2) Jahrb. Min. 1865, 308. — (3) Jahrb. Min. 1865, 287.

von Waltershausen (1) analysirten vulkanischen Asche von Trecastagni am Aetna, mit der vulkanischen Asche vom Gunung Guntur auf Java nach E. Schweizer's (2) Analyse und mit der von Ihm selbst (3) untersuchten doleritischen Lava des Vulkans Tangkuban prau auf Java.

Gabbro. G. Tschermak (4) hat über den in der Nähe des Wolfgangsees zwischen Gschwend und der Niedergabenalpe im Gebiete quarziger Sandsteine der Gosauformation mit unreinem Serpentin und einem Chloritgestein vorkommenden Gabbro berichtet. Derselbe enthält in einer grünlichgrauen Grundmasse von Diallagit und Feldspath porphyrartig eingesprengte Krystalle eines triklinen Feldspathes. Sein spec. Gew. ist = 2,89, seine Zusammensetzung nach einer Analyse von K. Paul :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	Fe_2O_3	HO	Summe
49,73	17,37	8,14	7,75	0,84	3,00	3,58	5,60	2,20	98,18.

Dolerit. Haughton (5) untersuchte ein im Wesentlichen aus Labradorit und Augit bestehendes doleritisches Gestein vom Scavig-See auf der Insel Skye. A. giebt die Zusammensetzung des Labradorits, B. die des Augits, C. die des ganzen Gesteins in 100 Th. :

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
A.	53,60	29,88	0,20	—	11,02	0,07	4,92	0,80	0,48	100,97
B.	50,80	3,00	9,61	1,08	19,35	15,06	0,44	0,22	0,60	100,16
C.	48,12	23,40	3,28	1,68	15,48	5,31	1,86	0,08	0,48	99,59

Anamesit. O. Prölls (6) untersuchte mehrere Varietäten des Anamesits von Steinheim bei Hanau, welcher früher von K. C. v. Leonhard als ein zwischen dem deutlich krystallinischen Dolerit und dem dichten Basalt stehendes Gestein unterschieden wurde. I. Dunkelgrüne, nahezu schwarze, die Hauptmasse des Lagers bildende Abänderung;

(1) Jahresber. f. 1853, 874 (unter f). — (2) Jahresber. f. 1855, 1002. — (3) Jahresber. f. 1864, 874. — (4) Wien. acad. Ber. LII (1. Abth.), in Jahrb. Min. 1866, 666. — (5) Aus dem Dublin Quarterly Journal of science XVII, 94 in Jahrb. Min. 1865, 488. — (6) Jahrb. Min. 1865, 280.

von fast dichtem Gefüge, mit nur wenigen, stets leeren kleinen Blasenräumen, aber häufigeren Drusenräumen, welche letztere meistens secundär gebildeten Sphärosiderit, auch Kalkspath oder Arragonit enthalten. II. Hellerer, mehr aschgrauer Anamesit von weniger dichtem Gefüge, mit deutlich erkennbarem Labradorit und wenig Augit. III. Hellgrauer, poröser Anamesit, die oberen und unteren Theile des Lagers bildend : Anamesit.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	50,21	14,24	11,90	7,84	8,67	0,66	3,92	2,01	99,35
II.	58,69	14,15	14,94	6,73	4,62	0,54	2,80	1,75	99,22
III.	53,25	14,14	11,68	9,17	7,10	0,62	3,30	0,77	99,98

Prölls folgert aus den Ergebnissen dieser Analysen, sowie aus der Aehnlichkeit des Vorkommens und der Gleichheit der mineralogischen Beschaffenheit mit anderen Doleriten, dafs der Anamesit nicht als selbstständige Gesteinsart, sondern nur als eine Abart des Dolerits zu betrachten sei.

A. Knop (1) untersuchte den Nephelindolerit von Meiches im Vogelsberge. Das Gestein ist im Wesentlichen ein grobkörnig-krystallinisches Gemenge von Nephelin und Augit, welches in geringerer Menge Magneteisenstein, Leucit, Feldspath (Orthoklas), Titanit, Apatit und Sodalith enthält. Die Analyse des ganzen Gesteins ergab (neben Spuren von Fluor, Chlor, Schwefelsäure und Manganoxydul) : Nephelindolerit.

SiO_3	TiO_2	PO_5	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	BaO	SrO *)	Summe
43,891	1,289	1,890	19,249	12,005	10,578	2,811	1,726	9,127	0,172	0,008	102,191

*) Aus dem Baryt- und Strontiangehalt des Feldspaths berechnet.

Die Zusammensetzung des titansäurehaltigen Magneteisensteins aus dem Nephelindolerit von Meiches ist im Jahresber. f. 1862, 13 angegeben. Die Analyse der anderen in dem Gestein enthaltenen Mineralien ergab :

A. Leucit (im Mittel zweier Analysen) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	KO	NaO	CaO	Summe
56,61	22,92	2,33	13,65	2,95	1,68	100,14

(1) Jahrb. Min. 1865, 674.

Nephelin-dolerit.

B. Nephelin; fettglänzend, stark durchscheinend, von graulichweifser, hellweingelber oder auch tiefhyacinthrother Farbe; an grofsen Individuen die hexagonale Combination ∞P, 0P erkennbar :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	Summe
47,094	30,694	1,759	1,051	6,797	13,384	100,779

Der Eisengehalt rührt, wie beim Leucit, wahrscheinlich von beigemengtem Magneteisen her.

C. Feldspath; als kalireicher und kalkfreier Baryt-Oligoklas mit den geometrischen Eigenschaften des Orthoklases zu betrachten (mit Spuren von Titansäure, Phosphorsäure, Manganoxydul und Magnesia) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	KO	NaO	BaO	SrO	Summe
59,69	21,04	2,27	0,95	8,61	6,55	2,27	0,36	101,74

D. Augit; mit beigemengtem Magneteisenstein und Feldspath :

TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	BaO*)	Summe
1,10	48,15	9,86	8,60	1,40	22,55	9,28	0,44	0,69	0,19	102,26

*) Und Strontian.

Pfälzischer Melaphyr.

H. Laspeyres (1) hat die ersten Ergebnisse einer Untersuchung der pfälzischen sogenannten Melaphyre veröffentlicht. In dem sehr leicht verwitterbaren mittelkörnigen Gestein aus dem schmalen Melaphyrlager bei Norheim oberhalb Kreuznach fand Er, aufser nicht bestimmten Mengen oder Spuren von Eisenoxyd, Mangan, Kupfer, Borsäure, Phosphorsäure, Titansäure, Chlor (Brom und Jod) und Schwefel :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	BaO SrO	MgO	KO	CsO	RbO	NaO, LiO	HO	X*)	Summe
49,971	17,009	7,583	6,388	0,063	7,745	0,775	0,000380	0,000298	5,589	5,061	0,625	100,780

*) Feuchtigkeit.

Laspeyres vermuthet, dafs die Quellen von Münster am Stein und von Theodorshalle aus diesem Melaphyr stammen.

(1) In der S. 168 angeführten Abhandlung.

G. Tschermak (1) hat in verschiedenen Trappgesteinen (im Augitporphyr von der Giumalla-Alpe im südlichen Tyrol, im Melaphyrmandelstein von Pfennigbach bei Wien, im Melaphyr bei Breitenbrunn in den kleinen Karpathen und in basaltähnlichem Melaphyr von Falgendorf in Böhmen) das Auftreten von umgewandeltem Olivin, in rothen bis schwarzen Körnern mit rothem Strich, durch ihre Form und Spaltbarkeit noch kenntlich, beobachtet. Die Abwesenheit des Olivins kann demnach nicht als characteristisches Unterscheidungszeichen der Trapp- von der Basaltgruppe gelten und viele Augitporphyre und Melaphyre scheinen nur veränderte Dolerite oder Basalte zu sein. Olivin in Trappgesteinen.

Tschermak (2) hat ferner die Porphyre und Porphyrite, welche bei dem Dorfe Kaltwasser unfern Raibl auftreten, und die verschiedenen rothen und grünen Trümmergesteine, von welchen sie begleitet sind, beschrieben. Analysirt wurden von diesen Gesteinen die folgenden : 1) *Felsitporphyr*, mit wasserhellen Orthoklaskrystallen und spärlichen Einsprenglingen von triklinischem Feldspath in rother, grauer oder grüner Grundmasse. Letztere enthält keinen Quarz, sie schmilzt in dünnen Splittern leicht zu grauem Glase. Der Porphyr hat das spec. Gew. 2,680 und nach Fr. Hefs die Zusammensetzung : Felsitporphyr. Pinitoïdschiefer.

SiO_3	Al_2O_3	MgO	KO	NaO	Fe_2O_3	Summe
75,97	13,84	0,15	6,65	2,58	1,20	100,39

2) *Grüner Porphyrit*, in einer feinkörnigen grünen Grundmasse spärliche Kryställchen von triklinem Feldspath, ein schwarzes fettglänzendes Mineral, Glimmerblättchen mit Eisenkieskörnchen, sowie Kalkspathkörnchen enthaltend. Sein spec. Gew. ist = 2,680, seine Zusammensetzung nach C. Ungar :

(1) Wien. acad. Ber. LII (1. Abth.), 265; Jahrb. Min. 1865, 859; Instit. 1865, 416. — (2) Wien. acad. Ber. LII (1. Abth.), in Jahrb. Min. 1866, 468.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	Fe_2O_3	CO_2	HO	Summe
56,75	18,54	6,07	1,85	4,47	3,14	3,44	0,44	1,33	2,43	98,46

3) *Pinitoïdschiefer* kommt im Porphyrsandstein und Breccien eingewachsen vor und tritt selbstständig als graue bis apfelgrüne schieferige Masse auf, welche Körnchen von Felsitporphyr und Kalkspath enthält. Die Masse ist leicht schmelzbar, hat die Härte 2 und nach Tschermak's Analyse die Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	FeO	CO_2	HO	Summe
62,0	18,1	1,5	1,6	4,1	1,0	4,1	0,4	6,2	99,0

Obsidian. Damour (1) analysirte Obsidian, der zu verschiedenen Geräthen verarbeitet war. A. aus Mexico; B. aus Indien :

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
A.	2,360	73,63	14,25	1,80	—	Spur	1,42	4,39	4,61	100,10
B.	2,470	70,84	8,68	10,52	0,82	4,56	1,67	Spur	3,34	99,38

Ophit. Noguez (2) folgert aus seinen Beobachtungen, daſs der Ophit der Pyrenäen ein eruptives, vor der Tertiärzeit und der unteren Grenze gleichzeitig mit dem Lias entstandenes Gestein sei, dessen Zusammensetzung (Feldspath, Amphibol und Pyroxen) so variire, daſs die Bezeichnung Ophit für die darunter verstandenen Gesteine (Diorite, Spilite, Pyroxenporphyre u. s. w.) der Schärfe entbehre.

Granit. Der ziemlich grobkörnige, aus fleischrothem Orthoklas, viel Quarz und wenig schwarzem Glimmer bestehende Granit von Ross auf der Insel Mull enthält nach Haughton's (3) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
74,48	16,20	0,20	0,13	0,27	3,78	4,56	0,60	100,22

Muschelkalk. E. Wolff (4) führte Untersuchungen über den im sog. Strohgäu, nördlich von Stuttgart sich findenden, den oberen dolomitischen Schichten entnommenen Hauptmuschel-

(1) In der S. 880 angeführten Abhandlung. — (2) Instit. 1865, 307. (3) Aus dem Dublin Quarterly Journal of science XVII, 95 in Jahrb. Min. 1865, 481 (vgl. auch Jahresber. f. 1862, 782). — (4) Landw. Versuchsstationen VII, 272.

kalk und seine Verwitterungsproducte aus. Die Analysen, bezüglich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, lassen erkennen, daſs dem Gestein bei der allmäligen Verwitterung durch das atmosphärische Wasser zuerst und vorzugsweise die kohlens. alkalischen Erden, dann auch Eisenoxyd, Phosphorsäure und Schwefelsäure, weit weniger aber Thonerde und Kali entzogen werden.

R. Warington jr. (1) ermittelte den Gehalt verschiedener oolithischer und Liasbildungen Englands an Manganoxydul. In den ersteren fand sich selten mehr als $^1/_{10}$ pC., im Lias dagegen bis zu $^1/_2$ pC. Oolith und Lias.

Der S. 892 erwähnte Taviglianaz-Sandstein von den Ralligflühen enthält nach Fellenberg (2) : Sandstein.

Kalk-Magnesia-Carbonat	Eisenoxydul-Silicat	Feldspath	Quarz	Summe
7,33	22,39	63,82	6,72	100,26

Dragendorff (3) fand eine der Umbra ähnliche Erde (I.), und eine mit derselben vorkommende hellbraune von der Farbe der Terra Siena (II.), von Twer aus dem Gouvernement Twer in Ruſsland, bestehend aus :

	Humus	SiO_2 *)	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Mn_2O_3	MgO	KO	NaO	CO_2	SO_3	PO_5	X **)	Summe
I.	32,9	28,4	20,2	6,0	4,3	2,0	0,4	1,0	0,9	3,4	0,4	0,2	Sp.	100,1
II.	26,5	10,2	28,2	14,7	8,3	1,5	2,9	1,1	0,1	6,2	0,2	0,3	Sp.	100,2

*) und Sand. — **) Spuren von Cu, Cl, NH_3.

Dragendorff vermuthet, daſs diese als Farbmaterial tauglichen Erden den Rest eines Torflagers bilden. Bezüglich der chemischen und mikroscopischen Untersuchung der dieselben überlagernden, etwa $1^1/_2$ Fuſs mächtigen Schichte von Mergelthon und humusreicher Erde von schieferigem Gefüge verweisen wir auf die Abhandlung.

J. Piccard (4) hat über die Entstehung und Zu- Sand der Sahara.

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 206. — (2) In der S. 892 angeführten Abhandlung. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. III, 219; IV, 269. — (4) Aus der Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich X, 67 in Chem. Centr. 1865, 616.

sammensetzung des Saharasandes Mittheilungen gemacht. Der Saharasand bildet sich an Ort und Stelle durch Einwirkung von Regen und Wind aus dem lockeren Sandstein des Untergrundes, der aus Quarzkörnern besteht, welche durch den neben Kochsalz in der Wüste überall verbreiteten Gyps lose mit einander verkittet sind.

Vulkanische Emanationen.

Fouqué (1) theilt eine Reihe an die früheren Untersuchungen von Deville und Leblanc (2) sich anschließender Analysen der in den Fumarolen der Vulkane des südlichen Italiens enthaltenen Gase mit. I. Fumarolen des großen Kraters von Vulcano; A. von sehr hoher Temperatur (150 bis 360°), stark sauer (neben Salzsäure auch etwas schweflige Säure enthaltend) und Schwefelarsen, Eisenchlorid und Salmiak absetzend; B. weniger heiß (100°), nur schwach sauer, frei von schwefliger Säure und nur Schwefel, bisweilen auch Borsäure absetzend:

		Temp.	$ClH + SO_2$	ClH	HS	CO_2	O	N	Summe
I.	A.	360°	73,80	—	—	23,40	0,52	2,28	100,00
		150°	66,00	—	—	22,00	2,40	9,60	100,00
		150°	27,19	—	—	59,62	2,20	10,99	100,00
	B.	100°	—	7,30	14,70	63,80	2,70	11,20	100,00
		100°	—	0,00	Spur	63,59	7,28	29,13	100,00

II. Fumarolen aus einer nahe am Meere befindlichen, Wasser von 86° enthaltenden Höhle [*acqua bollente* (3)] und deren Nachbarschaft (Vulcano); a. aus der Höhle selbst; b. am Ufer des Meeres, nahe bei der Höhle; c. 50 Meter; d. 200 Meter; e. 250 Meter davon entfernt:

		HS	CO_2	O	N	Summe
II.	a.	17,56	77,02	0,70	4,73	100,00
	b.	Spur	97,12	0,48	2,40	100,00
	c.	Spur	86,76	1,89	11,35	100,00
	d.	0,0	72,34	2,18	25,53	100,00
	e.	0,0	38,79	3,79	57,42	100,00

III. Auf der Insel Panaria sich entwickelnde Gase; a. aus der Erde unter hohem Druck; b. aus einer kleinen

(1) Compt. rend. LXI, 564. — (2) Jahresber. f. 1857, 712. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 715.

Lagune, unter schwachem Druck; c. zwischen Stromboli und Panaria : Vulkanische Emanationen.

		HS	CO_2	O	N	Summe
III.	a.	6,44	90,53	0,52	2,51	100,00
	b.	Spur	97,00	0,49	2,51	100,00
	c.	Spur	72,3	5,1	22,6	100,00

Fouqué (1) untersuchte ferner einige gasförmige Emanationen des Vesuvs und der phlegräischen Felder, über welche ebenfalls frühere Mittheilungen von Deville (2) vorliegen. A. Mit Wasserdampf von 90° aus Spalten am Rande des grofsen Kraters ausströmendes Gas. B. Gase der kleinen Solfotara von Puzzuoli; a. von der Temp. 96°; b. von der Temp. 77°,5. C. Gas der Quelle Acqua media. D. Gas der Quelle Solforo-Ferrata. E. Gas der Quelle Ferrata del Pozillo. F. Gas der Grotte Ammoniac bei dem See von Agnano :

		HS	CO_2	O	N	Summe
A.		—	4,80	19,60	75,60	100,00
B.	a.	11,43	56,67	5,72	26,18	100,00
	b.	0,0	15,09	15,51	69,40	100,00
C.		Spur	47,67	0,00	52,33	100,00
D.		Spur	33,65	0,00	66,35	100,00
E.		—	36,21	0,00	63,79	100,00
F.		—	97,47	0,52	2,01	100,00

Die nachstehenden gasförmigen Emanationen enthalten (und zwar, wie sich durch Vergleich mit den früheren Analysen wenigstens für die von Santa-Lucia und der Grotta di Zolfo ergiebt, erst seit 1861) verbrennliche Bestandtheile. G. Torre del Greco. H. Santa-Lucia. J. Chiatamone. K. Grotta die Zolfo :

<table>
<tr><th></th><th>HS</th><th>CO_2</th><th>C_2H_4</th><th>C_4H_4</th><th>O</th><th>N</th><th>Summe</th></tr>
<tr><td>G.</td><td>0,00</td><td>85,88</td><td>0,95</td><td>0,05</td><td>2,85</td><td>9,38</td><td>98,61</td></tr>
<tr><td>H.</td><td>Spur</td><td>95,66</td><td colspan="4">4,34</td><td>100,00</td></tr>
<tr><td>J.</td><td>Spur</td><td>65,34</td><td>3,22</td><td>0,94</td><td>8,52</td><td>22,53</td><td>100,55</td></tr>
<tr><td>K.</td><td>Spur</td><td>94,42</td><td>0,08</td><td>0,88</td><td>1,11</td><td>2,45</td><td>98,94</td></tr>
</table>

(1) Compt. rend. LXI, 734. — (2) Jahresber. f. 1862, 808.

Vulkanische Emanationen.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) kommt durch eine Vergleichung der Resultate der vorstehenden Analysen mit denen der 1855 und 1862 ausgeführten (2) zu dem Schlufs, dafs nach dem letzten grofsen Ausbruch des Aetna die eruptiven Erscheinungen in der Umgebung des Vesuvs wie auf den Aeolischen Inseln an Intensität abgenommen hätten, wie sich diefs aus der beträchtlichen Vermehrung der Kohlensäure und dem fast völligen Verschwinden der schwefligen Säure oder deren Umwandlung in Schwefelwasserstoff ergebe.

Silvestri (3) fand für das einigen Fumarolen des Aetna entströmende Gas nachstehende Zusammensetzung im Mittel :

Schwefelwasserstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	Summe
0,45	5,00	17,27	77,28	100,00

Wasseruntersuchungen. Quell-, Brunnen- und Flufswasser.

E. Monier (4) ermittelte nach dem im Jahresber. f. 1860, 670 angegebenen Verfahren, dafs ein Liter Seine-Wasser bei Bercy 5 bis 6, bei Asnières (20 Meter oberhalb des Kloakenzuflusses) 6 bis 7, 500 Meter unterhalb des Zuflusses 16, und bei der Brücke von Saint-Ouen noch 9 Milligrm. übermangans. Kali reducirt.

St. Macadam (5) hat den Einflufs untersucht, welchen der Kloaken-Inhalt gröfserer Städte (Edinburg und Leith) auf das Quell- und Flufswasser ausübt. Er zeigt insbesondere, dafs der absorbirte Sauerstoffgehalt der letzteren durch den Zuflufs des Inhalts der Kloaken in

(1) Compt. rend. LXI, 567, 737, 760, 820. — (2) Jahresber. f. 1862, 806. — (3) Compt. rend. LXI, 212. — (4) Compt. rend. LXI, 695; Dingl. pol. J. CLXXIX, 326. — (5) Rep. Br. Assoc. 34, Not. and Abstracts 32.

der Art verringert wird, dafs das Leben der Fische in solchem Wasser unmöglich wird. — L. Radlkofer (1) hat die Ergebnisse einer mikroscopischen Untersuchung der organischen Substanzen mehrerer Münchener Brunnenwasser mitgetheilt. Quell-, Brunnen- und Flufswasser.

Robinet und J. Lefort (2) fanden durch eine vergleichende Analyse, dafs das Wasser eines bei Nevers am linken Ufer der Loire angelegten Sammelteiches in seiner Zusammensetzung wesentlich von dem Wasser des genannten Flusses verschieden ist. Während das letztere im Liter nur 2 bis 7 CC. Kohlensäure, 0,017 bis 0,036 Grm. kohlens. Kalk; 0,014 bis 0,022 Chlorcalcium und 0,018 Chlormagnesium enthält, ergaben sich für ein Liter des durch einen ocherartigen Absatz getrübten Wassers des Sammelteiches folgende Bestandtheile in CC. und Grm. :

Freie Kohlensäure	Kohlens. Kalk	Schwefels. Kalk	Eisenoxyd u. phosphors. Kalk	X *)	Org. Subst.
17,5 CC.	0,139	0,007	0,060	0,073	0,040

*) Schwefels. Kali, -Magnesia, Chlornatrium und salpeters. Kali.

Der ocherartige Absatz des Wassers enthielt in 100 Th. :

Eisenoxyd	Humus	Phosphors. Eisen	Phosphors. Mangan	Arsens. Eisen	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Thonerde	Kiesels. u. Sand	Wasser u. Verl.
62,51	19,92	8,01	0,28	0,22	1,08	0,68	2,29	2,17	7,84

R. Fresenius (3) untersuchte die neu gefafsten Quellen von Pyrmont mit nachstehendem Resultat für 1000 Th. : Mineralwasser. Deutsche.

(1) Zeitschrift für Biologie I, 26. — (2) J. pharm. [4] I, 340; Bull. soc. chim. [2] III, 453. — (3) J. pr. Chem. XCV, 151; Chem. Centr. 1865, 728; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 208.

Mineralwasser. Deutsche.

	Trinkquelle (Stahlbrunnen)	Badequelle (Brodelbrunnen)	Helenenquelle (Klosterallee-quelle)
Temperatur	12°	12,°7	12°,7
Spec. Gew.	1,00292	1,00347	1,00374
Schwefels. Baryt	0,000297	0,000315	Spur
" Strontian . . .	0,008645	0,007962	0,004337
" Kalk	0,792931	0,866840	0,980159
" Kali	0,016485	0,016004	0,015301
Jodnatrium	0,000016	0,000001	Spur
Bromnatrium	0,000090	0,000077	0,000049
Salpeters. Natron	0,000158	0,000373	0,000598
Chlorlithium	0,000994	0,000267	0,000713
Chlorammonium	0,002103	0,002866	0,003359
Chlornatrium	0,158881	0,181013	0,174364
Schwefels. Natron	0,041927	0,043594	0,036286
" Magnesia . . .	0,453298	0,604061	0,492024
Phosphors. Thonerde . . .	0,000084	0,000295	0,000091
" Kalk	0,000055	0,000380	0,000212
Kohlens. Kalk	0,726982	0,865950	0,697043
" Magnesia . . .	0,052641	0,008337	0,049891
" Eisenoxydul . .	0,055878	0,053926	0,026574
" Manganoxydul . .	0,004485	0,005398	0,002501
Kieselsäure	0,031782	0,035787	0,031031
Summe der festen Bestandth.	2,342732	2,693446	2,514533
Kohlensäure, halbfrei . .	0,370357	0,407905	0,343869
" völlig frei .	2,395265 [1])	2,485078 [2])	2,446661 [3])
Schwefelwasserstoff . . .	starke Spur	Spur	—
Summe aller Bestandtheile	5,108354	5,586429	5,305063

[1]) 1271,05 CC. [2]) 1323,72 CC. [3]) 1305,5 CC.

In unwägbarer Menge vorhanden sind noch Borsäure, organische Substanzen, Stickgas, leichter Kohlenwasserstoff und, als nur im Ocker nachweisbar, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure und Titansäure. Das den Quellen frei entströmende Gas enthält in 1000 Vol. :

	Trinkquelle	Badequelle	Helenenquelle
Kohlensäure	992,86 Vol.	996,430 Vol.	957,14 Vol.
Stickgas	7,04 "	3,538 "	42,30 "
Leichter Kohlenwasserstoff	0,10 "	0,032 "	0,56 "

Das schon früher von F. Mohr (1) untersuchte, jetzt neu gefaſste Königsstuhler Mineralwasser bei Rhense am

(1) Lehrb. der Titrirmethode (2. Aufl.), 475.

Rhein enthält nach erneuten Analysen von G. J. Mulder (1) und von Mohr in 10000 Th. : Mineralwasser. Deutsche.

	Mulder	Mohr
Spec. Gew. bei 15°	1,0031	—
Temperatur	10°,5	—
Kohlens. Natron	6,616	7,102
Chlornatrium	12,677	12,657
Schwefels. Natron	9,717	9,585
„ Kali	0,591	unbest.
Kohlens. Kalk	3,567	3,400
„ Magnesia	2,330	2,646
Eisenoxydul	0,016	0,023
Kieselsäure	0,109	0,160
Lithion, Thonerde, Strontian . . Org. Substanz und Ammon. . . .	unbest.	—
	35,628	35,573
Freie Kohlensäure	35,667	

Spengler (2) theilt die von Fr. Mohr ausgeführte Analyse der neuen, 1858 zu Tage gekommenen Felsenquelle von Ems mit. Ein Pfund (= 7680 Gran) des Wassers enthält danach in Granen (Temp. 38°,25 bis 40°) :

Kohlens. Natron . . .	10,1875	Thonerde	0,0960
„ Kali	0,1827	Kieselerde	0,4531
Chlornatrium	7,5125	Summe	20,9166
Schwefels. Natron . .	0,5521	Kohlensäure,	
Kohlens. Kalk . . .	1,1673	halbgeb. .	9,5528
„ Magnesia . .	0,7265	„ frei . . .	2,7541
„ Eisenoxydul .	0,0389		

Die Zusammensetzung der neuen Quelle ist demnach nahe dieselbe, wie die der übrigen Emser Quellen.

Der Natronsäuerling von Nassau an der Lahn enthält nach F. Muck (3) in 1000 Th. (spec. Gewicht 1,00122; Temp. 16°) :

(1) Scheikund. Verhandel. en Onderzoek. IV, 1. Stuk (Onderzoek.) 1. — (2) Aus dem Archiv für Balneologie III (1864), 186 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 284; Chem. Centr. 1865, 608. — (3) J. pr. Chem. XCVI, 459; Chem. Centr. 1866, 384.

Mineralwasser. Deutsche.

Kohlens. Natron . .	1,06616	Schwefels. Kali . .	0,03430
„ Kalk . . .	0,31421	Thonerde	0,00060
„ Magnesia .	0,21065	Phosphorsäure . .	0,00083
„ Eisenoxydul	0,00274	Kieselsäure . . .	0,01038
„ Manganoxydul	0,00676	Organ. Subst. . .	Spur
Chlornatrium	0,11439	Fixe Bestandth. . .	1,78945
Schwefels. Natron . .	0,02793	Freie u. halbgeb. Kohlensäure . .	1,32178

V. Monheim (1) berechnet, mit Zugrundelegung einer erneuten Schwefelbestimmung und der früheren Analyse (2), für die Kaiserquelle in Aachen die nachstehende Zusammensetzung in 1000 Th. :

Chlornatrium	2,61614	Kohlens. Lithion .	0,00292
Bromnatrium	0,00360	„ Magnesia	0,05075
Jodnatrium	0,00058	„ Strontian	0,00021
Schwefelnatrium . .	0,01365	„ Eisenoxydul	0,00955
Kohlens. Natron . .	0,64485	Kieselerde	0,06611
Schwefels. Natron . .	0,28357	Organ. Mat. . . .	0,07695
Schwefels. Kali . . .	0,15271	Summe	4,07927
Kohlens. Kalk . . .	0,15790		

G. Leube (3) fand in dem klar filtrirten Wasser des Bades Brandenburg bei Ulm für ein Liter in Grm. (Temp. 10° bis 10°,6) :

Chlorkalium	0,007	Kohlens. Magnesia . .	0,005
Chlornatrium	0,018	„ Eisenoxydul .	0,007
Schwefels. Magnesia . .	0,043	Kieselsäure	0,038
„ Kalk	0,001	Organ. Substanz . . .	0,067
Kohlens. Kalk	0,142	Summe	0,328
		Direct bestimmt . . .	0,325

Freie Kohlensäure ist nur so viel vorhanden, um die kohlens. Salze gelöst zu halten.

C. Eckert (4) analysirte die Quelle des schon 600 Jahre bestehenden Mauerbads in Augsburg. Sie enthält in 1000 Th. :

(1) Arch. Pharm. [2] CXXIV, 187. — (2) Jahresber. f. 1851, 651. (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 481; Chem. Centr. 1865, 975. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIV, 161; Chem. Centr. 1865, 624.

Mineralwasser. Deutsche.

Temp. 10,6		Spec. Gew. 1,00062	
Chlornatrium . . .	0,085950	Zweifach-kohlens. Eisenoxydul	0,001224
Chlorkalium . . .	0,044900	„ Ammoniak	0,026250
Schwefels. Kali . .	0,001297	„ Lithion	0,017728
„ Kalk . .	0,026060	Kieselsäure	0,015910
Phosphors. Kalk . .	0,016500	Stickstoffh. org. Subst.	0,129886
Salpeters. Kalk . .	0,142044	Freie Kohlensäure .	0,054260
2fach-kohlens. Kalk .	0,195700	Summe	0,851994
„ „ Magnesia	0,144840		

M. Zängerle (1) hat die 1/4 Stunde von Schillingsküste liegende Quelle von Schillingsforst (Baiern) analysirt. Sie enthält in 1000 Th. neben Spuren von Phosphorsäure und Thonerde :

Temp. 10°		Spec. Gew. 1,0037	
Schwefels. Kali . . .	0,00086	Kieselsäure	0,01150
„ Natron . .	0,00710	Org. Substanz . . .	0,00768
Chlornatrium	0,00811	Summe	0,30698
Kohlens. Natron . .	0,11762	Kohlensäure, halbfrei .	0,11747
„ Kalk . . .	0,13600	„ ganz frei	0,01774
„ Magnesia .	0,01844	Summe aller Bestandth.	0,44214
„ Eisenoxydul	0,00467		

A. Exner und G. Kotrtsch (2) fanden für die Frauenquelle in Baden bei Wien die nachstehende Zusammensetzung, welche von der der Sauerhofquelle derselben Stadt, nach der Analyse von Podzimek und Travniczek (3) nicht wesentlich abweicht. Die Frauenquelle hat die Temperatur 35°, das spec. Gew. 1,0018 und enthält in 10000 Th. :

Schwefels. Kalk . . .	7,181	Kohlens. Kalk . . .	2,041
„ Strontian . .	0,060	„ Magnesia . .	0,020
„ Kali	0,362	Kieselsäure	0,226
„ Natron . . .	3,710	Eisenoxyd, Thonerde }	0,006
Unterschwefligs. Natron .	0,100	Organ. Substanz . . .	0,415
Chlornatrium	1,958	Fixe Bestandtheile . .	19,304
Chlorlithium	0,014		
Chlorammonium . . .	0,060		
Chlormagnesium . . .	3,151		

(1) Aus dem N. Repert. f. Pharm. XIV, 9 in Chem. Centr. 1865, 798. — (2) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 278. — (3) Jahresber. f. 1863, 891.

Mineralwasser. Deutsche.

Das in der Quelle frei aufsteigende Gas hat in 100 Vol. die Zusammensetzung A.; die absorbirten Gase B. betragen für 1 Liter in CC. bei 0° und 1 Met. Druck :

	CO_2	HS	O	H	N	Summe
A.	1,4	0,8	10,4	3,9	83,5	100,0
B.	66,57	7,15	2,95	0,31	30,43	107,41

Das Wasser der Heilquelle zu Müllaken in Oberösterreich (Temp. 8°,75; spec. Gew. 1,0002) enthält nach A. Effenberger's (1) Analyse in 10,000 Th. :

Schwefels. Kali	0,190	Thonerde	0,006
Chlornatrium	0,084	Kieselsäure	0,343
Schwefels. Kalk	0,076	Organ. Substanz	0,340
Kohlens. Kalk	0,682	Summe	2,080
„ Magnesia	0,329	Freie Kohlensäure	1,772
„ Eisenoxydul	0,008		

Das durch vorsichtiges Abdampfen des (von Kauer (2) untersuchten) Jodwassers von Hall in Oberösterreich gewonnene Quellensalz enthält nach Demselben (3) in 100 Th. :

KCl	NaCl	CaCl	MgCl	MgBr	MgJ	MgO, CO_2	X *)	Summe
1,39	94,59	1,43	0,08	0,32	0,26	1,20	0,42	99,69

*) In Wasser Unlösliches.

Die von E. Ludwig (4) ausgeführte Analyse der Therme von Tobelbad bei Gratz in Steiermark ergab für 10,000 Th. Wasser (Temp. 23°,75; spec. Gew. 1,0006) :

Schwefels. Kali	0,074	Phosphors. Thonerde	0,005
„ Natron	0,316	Kieselsäure	0,143
„ Lithion	0,0014	Organ. Substanz	0,020
„ Strontian	0,018	Fixe Bestandtheile	4,917
„ Kalk	0,435		
„ Magnesia	0,930	Kohlensäure halb geb.	1,338
Chlormagnesium	0,040	Kohlensäure frei	0,363 *)
Kohlens. Kalk	2,334		
„ Magnesia	0,594		
„ Eisenoxydul	0,008		
„ Manganoxydul	0,008		

*) = 204,2 CC.

(1) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 252; Chem. Centr. 1865, 848. — (2) Jahresber. f. 1859, 887. — (3) Wien. acad. Ber. LI (2. Abth.), 521; Chem. Centr. 1866, 32. — (4) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 264.

E. Ludwig (1) fand ferner in den Mineralquellen von Johannisbrunn in Mähren für 10000 Th. (neben Spuren von kohlens. Lithion, -Manganoxydul und phosphors. Thonerde) : Mineralwasser. Deutsche.

	Johannisbrunnen	Neue Quelle	Paulaquelle
Temperatur	8°,7	6°	7°,5
Spec. Gew.	1,00148	1,00189	1,00182
Schwefels. Kali	0,104	0,077	0,090
„ Natron	0,108	0,250	0,108
Chlornatrium	0,018	0,025	0,018
Kohlens. Natron	0,915	0,885	1,052
„ Kalk	3,448	5,240	6,122
„ Magnesia	1,578	2,134	2,184
„ Eisenoxydul	0,802	0,615	0,605
Kieselsäure	0,707	0,613	0,715
Organ. Substanz	0,069	0,094	0,101
Summe der fixen Bestandth.	7,490	9,746	10,759
Kohlensäure, halb gebunden	3,025	4,024	4,476
„ frei	22,208	21,888	25,089
	12812,4 CC.	11866,8 CC.	13108,6 CC.

A. v. Planta-Reichenau (2) untersuchte folgende Mineralquellen Graubündens : A. die Schwefelquelle von Alveneu; B. die St. Petersquelle bei Tiefenkasten; C. die Donatusquelle von Solis im Albulathale und D. den neuen Brückensäuerling in Tarasp. Sie enthalten in 1000 Th. : Schweizerische.

(1) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 247; Chem. Centr. 1865, 702. — (2) Aus den Schriften : Die Heilquellen von Alveneu, Tiefenkasten, Solis in Graubünden und die Heilquellen und Mineralbäder von Tarasp-Schuls, Chur 1865 in Ann. Ch. Pharm. CXXXVI, 145.

Mineralwasser. Schweizerische.

	A.	B. *)	C. **)	D.
Temperatur	8°,1	10°	8°,1	6°,5
Spec. Gew.	1,00130	1,00458	1,0045	1,00110
Chlornatrium	0,0014	0,5876	1,2054	0,0022
Jodnatrium	—	—	0,0018	—
Chlormagnesium	—	—	—	0,0191
Schwefels. Kali	0,0101	0,1149	0,0702	0,0650
„ Natron	0,0199	2,2880	2,0400	0,1670
„ Magnesia	0,1392	0,2145	—	—
„ Kalk	0,9545	0,1742	—	—
Kohlens. Natron	—	—	0,2115	—
„ Kalk	—	1,0560	0,7835	0,5478
„ Magnesia	0,1335	—	0,2509	0,1054
„ Eisenoxydul	0,0008	0,0212	0,0137	0,0164
Phosphors. Thonerde	0,0047	—	0,0068	—
Kieselerde	0,0038	0,0378	0,0149	0,0096
Summe	1,2679	4,4942	4,5982	0,9325
Kohlensäure, halb gebunden	0,0702	0,4726	0,5690	0,3024
„ frei	0,0227 (11,79cc)	1,2644 (661,5cc)	0,7271 (376,8cc)	2,2900 (1183,2cc)
Schwefelwasserstoff	0,00133 (0,904cc)	—	—	—

*) Mit Spuren von Baryt, Strontian, Lithion, Thonerde, Mangan und Jod. — **) Mit Spuren von Borsäure, Lithion, Mangan und Brom.

P. Bolley und Brigel (1) fanden für die Schwefelquelle A. von Lostorf (Temp. 14°) nachstehende Bestandtheile in 1000 Th. (im Liter in Grm.) :

Schwefels. Kali	0,6714	Thonerde [1]	0,0130
Unterschwefligs. Kali	0,0734	Kieselerde	0,0226
Schwefelkalium	0,3284	Summe	4,6848
Chlornatrium	3,0200	Halbgeb. Kohlensäure	0,1310 [2]
Kohlens. Kalk	0,3425	Halbgeb. Schwefelwasserstoff	0,0911 [3]
„ Magnesia	0,2048		
„ Eisenoxydul	0,0087		

[1]) Mit Spuren von Phosphorsäure. — [2]) = 66,05 CC. — [3]) = 59,8 CC.

Die zweite Quelle B. enthält im Liter 1,427 Grm. Chlor, 0,3624 Grm. Kohlensäure und 0,1585 Grm. Schwefelwasserstoff.

Französische. E. J. Maumené (2) vermuthet, daſs die Bildung der Schwefelquellen der Pyrenäen, z. B. des Wassers von

(1) Aus der Schweiz. polytechn. Zeitschr. 1865, 47 in Zeitschr. Chem. 1865, 639. — (2) Compt. rend. LXI, 846; Instit. 1865, 372; Bull. soc. chim. [2] V, 207.

Mineralwasser. Französische.

Vieux-César bei Cauterets, sich aus dem Vorhandensein eines (auch durch Schmelzen von kohlens. Natron und Zweifach-Schwefeleisen entstehenden) Doppelsulfürs, Fe_2S_3, NaS, in dem Thonschiefer sich erklären lasse. — E. Kopp (1) beschreibt einen Versuch, aus welchem sich ergiebt, daſs beim Zusammenschmelzen von kohlens. Natron und Einfach-Schwefeleisen unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd eine schwärzlichgrüne, an der Luft rasch schwarz werdende Masse entsteht, welche nach der Behandlung mit Wasser die Bestandtheile theilweise in der Form von Schwefeleisen-Schwefelnatrium, 2 FeS, NaS, enthält. — Maumené (2) erklärt die Bildung dieses Doppelsulfürs durch die Gleichung :



$$6\,FeS + 5(NaO, CO_2) + 2(2\,FeS, NaS) + Fe_2O_3 + 3\,NaO + 4\,CO_2 + CO.$$

De Gouvenain (3) untersuchte die Zusammensetzung der in der 52° warmen Quelle von Bourbon-l'archambault aufsteigenden Gase und fand : A. für das aus einer Seitenöffnung; B. a. und b. für das dem Hauptbassin entströmende und fast gleichzeitig aufgefangene Gas :

		CO_2	O	N	Summe
A.		42,0	0,6	57,4	100,0
B.	a.	18,6	9,4	72,0	100,0
	b.	33,7	2,1	64,2	100,0

Belgische.

Das für häusliche Zwecke und zum Trinken nicht verwendbare, 19° warme Wasser des artesischen Brunnens in Ostende (4) enthält nach den Analysen A. von de Koninck (1860), B. von Fr. Dewalque, C. von Sobry und Goffin, in einem Liter in Grammen :

(1) Ann. ch. phys. [4] VII, 379. — (2) Bull. soc. chim. [2] V, 248. — (3) Ann. Min. [6] VIII, 165. — (4) Bull. de l'acad. royale de Belgiques, sciences 1864, 389.

Mineralwasser.

	A.	B.	C.
Chlornatrium	1,363	1,3266	1,462
Schwefels. Natron	0,605	0,3082	0,695
Kohlens. Natron	0,651	0,7181	0,612
Phosphors. Natron	—	0,0070	0,013
Chlorkalium	0,023	—	0,135
Schwefels. Kali	—	0,3279	—
Kohlens. Kalk	—	0,0205	—
„ Magnesia	0,034	0,0312	0,063
Eisenoxyd } Thonerde	0,007	0,0063	0,012
Kieselsäure	0,003	0,0116	0,010
Organ. Substanz und Verlust	0,001	—	0,048
Summe	2,687	2,7575	3,050

Englische.

S. Muspratt (1) fand für das schon von A. W. Hofmann (2) analysirte „Montpellier saline chalybeate water" in Harrogate (Temp. 9°, spec. Gew. 1,0088) die nachstehende Zusammensetzung für eine Gallone in Granen (neben Spuren von kohlens. Manganoxydul, Jod, Brom, Ammoniak und etwa 24 Cub.-Zoll Kohlensäure) :

FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	NaCl	MgCl	KCl	Summe
3,614	20,714	1,625	127,274	66,103	5,400	623,419.

Das ebenfalls von Hofmann schon untersuchte „Cheltenham saline chalybeate water" enthält nach Muspratt's (3) erneuerter Analyse (neben 25,4 Cub.-Zoll Kohlensäure, 7,5 Cub.-Zoll Stickgas und Spuren von Chlorlithium, Kieselsäure und Mangan) für eine Gallone in Granen :

FeCl	NaCl	MgCl	CaCl	KCl	BaCl	FeO, CO_2	Summe
16,01	208,47	84,72	133,64	4,01	7,72	10,84	465,41.

Das Mineralwasser von Llandudno in North Wales enthält nach Demselben (4) für eine Gallone in Grains :

(1) Chem. News XII, 37. — Für dasselbe Wasser von Harrogate findet Musprat bei einer neuerdings wiederholten Analyse (Chem. News XIV, 49) in einer Gallone (neben Spuren von Strontian und Lithion) :

FeO, CO_2	BaO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaCl	MgCl	KCl	NaCl	Summe
3,106	0,517	16,262	0,497	124,112	56,074	5,406	650,409	856,385.

— (2) Jahresber. f. 1854, 769. — (3) Chem. News XIII, 26; Zeitschr. Chem. 1866, 123. — (4) Chem. News XI, 14.

Kohlens. Kalk	7,329	Chlornatrium	3,508
„ Magnesia	0,336	Chlormagnesium	2,550
„ Natron	1,310	Kiesels. Natron	0,620
„ Eisenoxydul	0,176	Salpeters. Natron	Spur
Schwefels. Kalk	2,448	Summe	18,277

Mineralwasser.

Schwedische.

N. J. Berlin (1) untersuchte das Wasser von Torpa saltkälla bei Lilla Edet (Schweden). Das Wasser hat das spec. Gew. 1,010046 bei 13° und enthält in 10000 Th. (neben Spuren von Borsäure) :

Chlorkalium	2,00268	Phosphors. Kalk	0,05716
Chlornatrium	108,11590	Thonerde	0,00794
Chlorlithium	0,00442	Kieselsäure	0,45918
Chlormagnesium	3,54104	Organ. Substanz	0,14092
Brommagnesium	0,25346	Summe	125,54891
Jodmagnesium	0,16232	Kohlensäure, halb geb.	5,34261
Chlorcalcium	0,35536	„ frei	0,71316*)
Kohlens. Kalk	1,53837	*) = 365,3 CC.	
„ Magnesia	8,89978		
„ Eisenoxydul	0,01038		

Russische.

H. Struve (2) untersuchte das Wasser des artesischen Brunnens in St. Petersburg. Das 658 Fuſs tiefe Bohrloch liefert in 24 Stunden 108000 Cubikfuſs Wasser von der Temp. 9°,75 und dem spec. Gew. 1,0030 bei 14°. Es enthält in 10000 Th. :

Chlornatrium	31,450	2fach-kohlens. Natron	0,949
Chlorkalium	0,611	„ „ Magnesia	0,307
Chlorlithium	Spuren	„ „ Kalk	1,2942
Chlorcalcium	2,232	„ „ Baryt	0,0258
Chlormagnesium	2,204	Kohlens. Eisenoxydul	0,0060
Brommagnesium	0,308	„ Manganoxydul	0,0024
Jodmagnesium	Spuren	Freie Kohlensäure	0,2030
Kieselsäure	0,115	Summe	39,7074

Das Wasser enthält dieselben Bestandtheile in demselben relativen Verhältnisse, wie die Mineralquellen von Kreuznach, nur der absolute Salzgehalt ist in dem Petersburger Wasser ein geringerer.

(1) Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1863, 221. — (2) Aus Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersburg [7] VIII, Nr. 11 in Zeitschr. Chem. 1865, 531.

Mineral-wasser. Russische

Das salinische Schwefelwasser zu Stolypin (am Bache Kuschum, einem Nebenflusse des in die Wolga sich ergießenden großen Irgis, 50 Werst südöstlich von der Wolga) enthält nach der Analyse von C. Schmidt (1) in 1000 Th. (spec. Gew. 1,01419; Temp. 10⁰,8) :

Schwefels. Rubidiumoxyd	0,0046	Phosphors. Magnesia	0,0002
„ Kali	0,0876	Kohlens. Magnesia	0,1075
„ Natron	1,8571	„ Eisenoxydul / „ Manganoxydul	0,0002
Chlornatrium	11,5704		
Chlorlithium	0,0001	Thonerde	0,0001
Chlorcalcium	2,8822	Kieselsäure	0,0031
Chlormagnesium	1,6521	Summe	18,1401
Brommagnesium	0,0248	Kohlensäure halb geb.	0,0564
Jodmagnesium	0,0001	Kohlensäure frei	0,0780
		Schwefelwasserstoff	0,0273

Der schwarzgraue breiartige Schlammabsatz der Quelle enthält in 1000 Th. :

Lösliche Soolsalze	FeS	FeS_2	CaS	CaO,CO_2	MgO,CO_2	$3CaO,PO_5$	X [1])	Y [2])	Wasser [3])
8,55	6,15	4,98	11,93	6,65	5,59	0,02	417,43	55,23	488,46

1) Untergrundsilicate und Quarzsand. — 2) Organ. Substanz (Algendetritus u. s. w.) — 3) Mit wechselnden Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Italienische.

G. Bizio (2) fand in dem Mineralwasser von Civillina, Prov. Venetien, in 10000 Th. (spec. Gew. 1,00513) :

Chlornatrium	0,0445	Schwefels. Manganoxydul	0,1018
Schwefels. Natron	0,2020	„ Kupferoxyd	0,0191
„ Kali	0,1215	Arsens. Eisenoxyd	0,0783
„ Ammoniak	0,1376	Schwefelsäure, frei	2,2043
„ Kalk	8,8019	Kieselsäure	0,3160
„ Magnesia	8,0058	Kohlensäure	0,0343
„ Thonerde	7,7507	Sauerstoff	0,0024
„ Eisenoxydul	25,0414	Stickstoff	0,1170

In unwägbarer Menge sind vorhanden : Lithion, Baryt, Strontian, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Blei- und Zinnoxyd, Phosphorsäure, Salpetersäure, Fluor und organische Substanz.

(1) Mélanges physiques et chimiques tirées du Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersburg VI, 577; Petersb. acad. Bull. IX, 315. — (2) Atti dell' imp. reg. Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti [3] XI.

How (1) fand in einer Soolquelle von Saltsprings, Neuschottland, neben Spuren von Phosphorsäure, Borsäure, Brom, Chlorkalium und organischer Materie, nachstehende Bestandtheile in 100 Th. (spec. Gew. = 1,0466 bei 11⁰,6) : Mineralwasser. Amerikanische.

CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	SiO_3	CaO,SO_3	CaCl	MgCl	NaCl	Summe
0,00539	0,00418	0,00025	0,00080	0,22104	0,07415	0,03904	5,90500	6,24985

T. Sterry Hunt (2) theilt unter dem Titel „Contributions to the chemistry of natural Waters“ eine Anzahl (37) von Ihm ausgeführter (und theilweise auch schon in früheren Berichten erwähnter) Analysen amerikanischer Mineralwasser mit. In der nachfolgenden Zusammenstellung dieser Analysen ist die von Hunt gewählte, auf das Vorherrschen des einen oder anderen Bestandtheils gegründete Eintheilung beibehalten.

A. Salinische Wasser mit vorherrschenden Chloriden und wenig kohlens. Salzen :

I. Quelle von Lancaster, am westlichen Ufer des Ontario (3). II. Quelle von Whitby, am nördlichen Ufer des Ontario. III. und IV. Quellen von Hallowell, Quinté-Bay, am Ontario. V. und VI. Erbohrte Quellen von St. Catharines, am Niagarafall (V. von Croft analysirt). VII. und VIII. Erbohrte Quellen bei Morton's Destillerie in Kingston, nach Williamson's Analyse :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
NaCl	17,8280	18,9158	38,7315	17,4000	29,8034	19,94	29,864	7,227
KCl	0,0920	Spur	Spur	unbest.	0,3555	unbest.	unbest.	unbest.
CaCl	12,8027	17,5815	15,9280	9,2050	14,8544	6,49	12,439	2,102
MgCl	5,0787	9,5487	12,9060	9,4843	3,3977	1,95	7,330	1,763
NaBr	0,1178	0,2482	0,4685	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.	unbest.
NaJ	—	0,0008	0,0133	—	0,0042	—	—	—
CaO, SO_3 . . .	0,7767	—	—	—	2,1928	1,77	0,954	2,388
CaO, CO_2 . . .	Spur	0,0411	—	—	—	—	0,370	0,400
MgO, CO_2 . .	—	0,0227	—	—	—	—	1,287	—
$BaO(SrO), CO_2$.	—	unbest.	—	—	—	—	—	—
In 1000 Th. . .	36,6909	46,3088	68,0423	36,0893	50,6075	30,15	52,247	13,880

(1) Chem. Soc. J. [2] III, 44; Chem. News IX, 89; J. pr. Chem. XCIV, 502; Chem. Centr. 1865, 448 (auch 766). — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIX, 176; XL, 43, 193. — (3) Im Jahresber. f. 1849, 622 unter C. erwähnt.

Mineralwasser. Amerikanische.

B. Salinische Wasser mit gröfserem Gehalt an kohlens. alkalischen Erden.

I. Larocque's - Quelle (1). II. Georgian - Quelle bei Plantagenet. III. Intermittirende Caledonia - Quelle (2). IV. Quelle von Lanoraie. V. Quelle von Berthier. VI. Quelle von Caxton (3). VII. Quelle von St. Léon (4). VIII. und IX. Jodreiche Quellen von St. Genevière am Batiscanflufs :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Sp. Gew.	1,0093	1,0087	1,0109	1,0094	—	1,0108	1,0112	—	—
NaCl	11,6660	9,4600	12,2500	11,1400	8,0454	11,7750	11,4968	17,2671	11,5094
KCl	0,1040	0,1040	0,0805	0,1460	unbest.	0,0800	0,1882	0,2409	unbest.
BaCl	—	—	—	0,0303	—	—	0,0019	—	—
SrCl	—	—	—	0,0185	—	—	0,0019	—	—
CaCl	0,1364	0,0443	0,2870	0,2420	0,0466	0,0503	0,0718	0,6038	0,2264
MgCl	0,2452	0,4942	1,0338	0,2790	0,0856	0,3743	0,6636	2,0523	0,8942
MgBr	0,0080	0,0029	0,0238	0,0288	unbest.	0,0342	0,0091	0,0587	0,0273
MgJ	0,0052	0,0017	0,0021	0,0052	Spur	0,0039	0,0046	0,0188	0,0183
CaO, SO_3	—	0,1929	—	—	—	—	—	—	—
BaO, CO_2	—	—	—	0,0106	—	—	—	—	—
SrO, CO_2	—	—	—	0,0187	—	—	—	—	—
CaO, CO_2	0,0330	0,2980	0,1264	0,4520	0,0470	0,2160	0,3493	0,0120	0,0180
MgO, CO_2	0,8904	0,3629	0,8632	0,4622	0,8354	1,0598	0,9388	0,7506	0,4464
FeO, CO_2	0,0096	Spur	Spur	Spur	—	0,0054	0,0145	Spur	Spur
SiO_3	0,0700	0,0205	0,0225	0,0552	—	0,0479	0,0865	unbest.	unbest.
Al_2O_3	Spur	unbest.	Spur	unbest.	—	0,0050	0,0145	—	—
In 1000 Th. :	13,1678	10,9814	14,6393	12,8830	9,0600	13,6518	13,8365	20,9987	13,1400

C. Salinische Wasser, welche neben Chlornatrium und kohlens. alkalischen Erden auch kohlens. Natron enthalten.

Hierher gehören die Caledonia-Mineralquellen in Canada (deren Analyse im Jahresber. f. 1850, 630 unter C, D und E mitgetheilt wurde) (5), die Quellen von Varennes (Jahresber. f. 1851, 670 A. und B.), ferner I. die Gillans-Quelle bei Fitzroy; II. die Courchénes-Quelle bei Labaie du Febvre, und III. die Quelle von Beloeil.

(1) Im Jahresber. f. 1851, 670 unter E. erwähnt. — (2) Im Jahresber. f. 1850, 630 unter F. erwähnt. — (3) Im Jahresber. 1851, 670 unter D. erwähnt. — (4) Ebendaselbst unter C. erwähnt. — (5) Hunt hat die Caledonia - Quellen im Jahr 1865 nochmals analysirt und

Mineralwasser. Amerikanische.

	I.	II.	III.
Spec. Gew. . .	1,0062	—	—
NaCl	6,5825	4,8284	5,9662
KCl	0,1160	0,0610	unbest.
NaBr	0,0217	unbest.	—
NaJ	0,0032	—	—
NaO, PO_5	0,0124	—	—
NaO, CO_2	0,5885	1,5416	0,6082
BaO, CO_2	Spur	Spur	—
SrO, CO_2	—	—	0,0250
CaO, CO_2	0,1500	0,2180	0,1440
FeO, CO_2	Spur	—	Spur
MgO, CO_2	0,7860	0,4268	0,4756
Al_2O_3	0,0040	unbest.	unbest.
SiO_3	0,1380	0,2120	0,1140
In 1000 Th.	8,3473	7,2823	7,3330

D. Quellen mit wenig Chlornatrium und vorherrschendem kohlens. Natron.

I., II., III. Quelle von Chambly, a. Analyse von 1851, b. von 1852, c. von 1864 (mit nicht bestimmtem Gehalt an Brom, Jod und Borsäure); IV. Quelle bei St. Ours am Richelieuflufs; V. Quelle oberhalb Quebec am Ufer des Jacques-Cartierflusses; VI. Quelle bei Joly, wenige Meilen vom St. Lawrence; VII. Quelle bei Nicobat an

stellt die Resultate zur Vergleichung mit den früheren wie folgt zusammen:

	Gas-Quelle		Salz-Quelle		Schwefel-Quelle	
	1847	1865	1847	1865	1846	1865
NaCl	7,014	6,570	6,488	6,930	3,876	3,685
MgCl	—	0,024	—	0,026	—	—
KO, SO_3 . . .	0,005	—	0,005	—	0,018	0,021
NaO, CO_2 . . .	0,048	—	0,176	—	0,456	0,091
CaO, CO_2 . . .	0,148	0,096	0,117	0,095	0,210	0,077
MgO, CO_2 . . .	0,526	0,455	0,517	0,469	0,294	0,228
SrO, CO_2 . . .	—	0,009	—	0,12	—	—
SiO_3	0,021	0,020	0,042	0,015	0,084	0,021
In 1000 Th. . .	7,762	7,174	7,345	7,547	4,938	4,123
CO_2 (im Ganzen)	—	0,671	—	0,664	—	0,573

Der Kohlensäuregehalt der Quellen betrug 1847 weniger, 1865 mehr als zur Bildung zweifach-kohlens. Salze erforderlich ist.

Mineralwasser.

der Strafse von St. Gregoire; VIII. Wasser des Flusses Ottawa (auf 10,000 Th. sich beziehend); IX. Highgate-Quelle und X. Albury-Quelle, beide bei Vermont.

	I. a. 1851	II. b. 1852	III. c. 1864	IV.	V.
NaCl	0,8689	0,8387	0,8846	0,0207	0,0347
KCl	unbest.	0,0324	0,0182	0,0496	0,0076
NaO, SO_3 . . .	—	—	—	—	Spur
KO, SO_3	—	—	—	0,0081	—
NaO, CO_2 . . .	1,0295	1,0604	0,9820	0,1340	0,1952
CaO, CO_2 . . .	0,0540	0,0380	0,0258	0,1740	0,0710
MgO, CO_2 . . .	0,0908	0,0765	0,0650	0,1287	0,0278
SrO, CO_2 . . .	unbest.	0,0045	unbest.	—	—
FeO, CO_2 . . .	—	0,0024	—	—	—
Al_2O_3 (+ PO_5) .	—	0,0063	—	Spur	—
SiO_3	0,1220	0,0780	0,0166	0,0161	0,0110
In 1000 Th. . .	2,1652	2,1822	1,9917	0,5812	0,3473

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
NaCl	0,3818	0,3920	—	0,402	0,140
KCl	0,0067	0,0318	0,0169	—	—
NaO, SO_3 . . .	0,0215	Spur	0,0188	0,042	0,024
KO, SO_3	—	—	0,0122	—	—
NaO, CO_2 . . .	0,2301	1,1853	0,0410	0,235	0,230
CaO, CO_2 . . .	0,0620	unbest.	0,2480	0,024	0,036
MgO, CO_2 . . .	0,0257	—	0,0690	0,010	0,022
Fe_2O_3, Al_2O_3 . .	—	—	Spur	—	—
SiO_3	0,0245	—	0,2060	—	—
In 1000 Th. . .	0,7523	1,5591		0,713	0,452
In 10000 Th. . .			0,6119		

Bezüglich der von Hunt angestellten Beobachtungen über die chemischen und geologischen Verhältnisse der untersuchten Quellen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Algierische.

Ville (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung über die Mineralwasser Algiers, auf die wir verweisen müssen, die von verschiedenen Analytikern ermittelte Zusammensetzung einer gröfseren Zahl dieser Wasser mitgetheilt.

(1) Ann. min. [6] VII, 157.

Lemoyne (1) hat Mittheilungen über die heifsen salinischen Quellen von Atami in Japan gemacht. Das nur zu Bädern benutzte, in intermittirenden Strömen zu Tage tretende Wasser hat eine Temperatur von 95°, und enthält, neben Chlorcalcium und Chlornatrium als Hauptbestandtheilen, auch etwas Chlormagnesium, kohlens. Kalk, schwefels. Kalk, -Magnesia, -Natron, Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd, aber keine freie Kohlensäure. Mineralwasser. Japanesische.

G. Rose (2) hat auf Grund der Berliner Sammlung eine systematische Eintheilung der Meteoriten beschrieben. Er unterscheidet dieselben in Meteoriten. Systematik.

Eisenmeteoriten :	*Steinmeteoriten :*
1) Meteoreisen. 2) Pallasit. 3) Mesosiderit.	1) Chondrit. 2) Howardit. 3) Chassignit. 4) Chladnit. 5) Shalkit. 6) Kohlige Meteoriten. 7) Eukrit.

I. *Eisenmeteoriten.* *1) Meteoreisen.* Nickeleisen (mit einem 3 bis 9 pC. betragenden Nickelgehalt), welchem verschiedene Eisenmineralien beigemengt sind, nämlich a) kleine prismatische Krystalle von Rhabdit (wahrscheinlich Phosphornickeleisen); b) Blättchen von Tänit (Nickeleisen mit 13,2 pC. Nickel), welche die schalige Structur mancher Meteoreisen veranlassen und auf Schliffflächen die Widmanstätten'schen Figuren bilden; oder an deren Stelle c) kleine Plättchen von Schreibersit (ebenfalls Phosphornickeleisen); d) Troilit (Einfach-Schwefeleisen); e) Graphit und f) Chromeisen. *2) Pallasit.* Gemenge von Meteoreisen und Olivin, in welchem Meteoreisen die Grund-

(1) Compt. rend. LXI, 988. — (2) In Seiner Schrift : Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten auf Grund der Sammlung des Mineralogischen Museums in Berlin. Aus den Abhandlungen der königl. Academie zu Berlin 1863. Mit 4 Kupfertafeln. Berlin 1864. Im Ausz. Pogg. Ann. CXXIV, 193; Jahrb. Min. 1865, 321.

Meteoriten. Systematik.

masse bildet und die Olivinkrystalle porphyrartig eingebettet sind. 3) *Mesosiderit.* Körniges Gemenge von Meteoreisen, Olivin und Augit, in welchem die metallischen und nichtmetallischen Gemengtheile sich nahezu das Gleichgewicht halten.

II. *Steinmeteoriten.* 1) *Chondrit.* Feinkörnige graulichweiſse bis asch- und schwärzlichgraue, mehr oder weniger feste, aus Silicaten bestehende Grundmasse, mit eingebetteten, aus einem nicht bestimmten Magnesiasilicat bestehenden Kugeln und eingesprengtem Meteoreisen und Magnetkies, zuweilen auch mit einzelnen Körnern von Olivin und Chromeisenerz. Die Chondriten sind die gewöhnlichsten Steinmeteoriten; sie haben eine schwarze und matte Rinde. 2) *Howardit* (Meteoriten von Loutolax, Byalistock, Mässing, Nobleborough, Maine und Mallygaum). Ein leicht zerreibliches feinkörniges, meistens grünlichweiſses, wie es scheint aus Anorthit und Olivin bestehendes Gemenge, mit geringen Beimischungen von Chromeisenerz, Nickeleisen und Magnetkies. Die grobkörnigen Varietäten erhalten durch gelbgrüne Körner eine dunklere Färbung. Die äuſsere Rinde des Howardit ist schwarz und stark glänzend. 3) *Chassignit.* Der einzige diese Art bildende Meteorit (von Chassigny, 1815) ist ein kleinkörniger eisenreicher Olivin von geringem Zusammenhang, mit sparsam eingesprengtem Chromeisenerz. 4) *Chladnit* (Meteorit von Bishopville, 1843). Bröckeliges Gemenge von schneeweiſsem Shepardit und einem weiſsen, noch nicht näher untersuchten thonerdehaltigen Mineral, mit hier und da eingemengten Körnern von Nickeleisen, Schwefeleisen und Magnetkies. Die Rinde ist ein weiſser, stellenweise schwarz gefärbter Email. 5) *Shalkit* (Meteorit von Shalka, 1850). Klein- bis feinkörniges Gemenge von dunkelgrünem Olivin mit weiſsem Shepardit und einzelnen Körnern von Chromeisen. Die Rinde ist schwarzbraun und matt. 6) *Kohlige Meteoriten* (noch nicht näher untersucht). 7) *Eukrit* (Meteoriten von Jouvenas, Stannern,

Jonzac und Petersburg in den vereinigten Staaten) besteht aus einem kleinkörnigen Gemenge von schneeweifsem Anorthit und braunem Augit, mit Nickeleisen, Magnetkies (der öfter in gut ausgebildeten Krystallen vorkommt), zuweilen auch mit Körnern von Olivin und einzelnen gelben Blättchen eines eisenhaltigen Silicates. Der Eukrit hat eine schwarze glänzende und deutlich geflossene Rinde. Meteoriten. Systematik.

Magneteisen, Eisenkies, Labrador, Leucit, Schwefel und andere Mineralien, die als Bestandtheile der Meteoriten angegeben waren, hat Rose nicht beobachtet; auch scheint das Eisenoxyd kein Bestandtheil der kosmischen Mineralien zu sein. Von den tellurischen Gebirgsarten sind die Steinmeteoriten gröfstentheils verschieden, nur der Eukrit und Chassignit stimmen mit denselben (der letztere mit dem in Neuseeland aufgefundenen Dunit) (1) überein; im Ganzen zeigen sie durch die körnige Structur, den gänzlichen Mangel an freier und die verhältnifsmäfsig geringe Menge gebundener Kieselsäure, durch den Magnesiagehalt aller Silicate und die Häufigkeit des Olivins, neben grofsen Abweichungen eine gewisse Analogie mit den Gesteinen der Basaltgruppe.

v. Reichenbach (2) hat Seine Beobachtungen über die schwarzen Linien und Ablösungen in den Meteoriten beschrieben. — Derselbe gab ferner (3) Anleitung zum methodischen Aufsuchen von Fragmenten nach Meteoritenfällen.

J. L. Smith (4) untersuchte ein $22^1/_2$ Unzen schweres Bruchstück eines auf der Oberfläche theilweise mit kohlens. Kalk bedeckten Meteorsteins von Newton County, Arkansas. Der Stein, dessen spec. Gew. an verschiedenen Stücken zwischen 4,5 und 6,1 schwankte, enthielt (theils auf mechanischem Wege, theils durch den Magneten aus- Meteorit von Newton.

(1) Jahresber. f. 1864, 880. — (2) Pogg. Ann. CXXV, 308, 420, 600. — (3) Pogg. Ann. CXXIV, 218. — (4) Sill. Am. J. XL, 218; Zeitschr. Chem. 1865, 678; Chem. Centr. 1865, 1186.

Meteorit von Newton.

scheidbar) nickelhaltiges Eisen, Chromeisenstein, Schwefeleisen, Hornblende, Olivin und (ob als ursprünglichen Bestandtheil nicht mit völliger Sicherheit) kohlens. Kalk. Die Analyse der einzelnen Bestandtheile ergab : A. für das Nickeleisen; B. für die Hornblende; C. für den Olivin:

	Fe	Ni	Co	Cu, P	Summe
A.	91,23	7,21	0,71	Spur	99,15.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO, NaO, LiO	Summe
B.	52,10	1,02	16,49	1,25	29,81	0,24	100,91.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	Summe
C.	42,02	0,46	12,08	47,25	101,81.

Haidinger berichtete : über den Meteoritenfall von Taranaki (Wellington, Neuseeland) (1) am 4. Dec. 1864; über den von Polinos (10. Aug. 1864) in den Kykladen (2); über einen vorhomerischen Fall von zwei Meteoreisenmassen bei Troja (3); und über den am 23. Decbr. 1863 in dem District von Manbhoom in Bengalen gefallenen Steinmeteoriten (4).

(1) Wien. acad. Ber. LII (2. Abth.), 151. — (2) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 458. — (3) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 288. — (4) Wien. acad. Ber. L (2. Abth.), 241.

Litteratur-Nachträge.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Stas	S. 15	(der die allgem. Resultate enthalt. Theil) in Ann. ch. phys. [4] IX, 215.
Matthiessen	„ 22	Chem. Centr. 1866, 406.
Schmidt	„ 28	im Auszug Chem. Centr. 1866, 518.
Berthelot	„ 58	Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 421.
Schrauf	„ 84	theilweise Zeitschr. Chem. 1866, 282.
Soret	„ 120	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] V, 424.
Pelouze	„ 171	J. pr. Chem. XCVIII, 125.
Caron	„ 197	Bull. soc. chim. [2] V, 482.
Marignac	„ 198	im Ausz. J. pr. Chem. XCVII, 449; Bull. soc. chim. [2] VI, 111.
Blomstrand	„ 207	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VI, 27.
Hermann	„ 209	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 22.
Debray	„ 212	„ „ J. pr. Chem. XCVIII, 155; Sill. Am. J. [2] XLII, 254.
Remelé	„ 221	im Ausz. Chem. Centr. 1866, 609, 625.
Nicklès	„ 224	„ „ J. pr. Chem. XCVII, 445.
Willm	„ 242	„ „ Zeitschr. anal. Chem. IV, 430.
Lamy	„ 245	„ „ J. pr. Chem. XCVIII, 35.
Hebberling	„ 249	„ „ Zeitschr. anal. Chem. IV, 249.
Abel	„ 269	„ „ J. pr. Chem. XCVII, 434.
Reissig	„ 280	„ „ Chem. Centr. 1866, 497.
Birnbaum	„ 288	„ „ J. pr. Chem. XCVIII, 32; Bull. soc. chim. [2] V, 354.
Geuther	„ 302	im Ausz. Chem. Centr. 1866, 785, 801.
Carius	„ 327	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 64.
Cunze und Hübner	„ 330	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 373.
Erdmann	„ 338	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 368.
Reinecke u. Beilstein	„ 339	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 371.
Heintz	„ 346	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 37.
Heintz	„ 348	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 377.
Michaelson u. Lippmann	„ 352	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 385.
Otto	„ 354	„ „ Bull. soc. chim. [2] V, 379.
Herzog	„ 357	Bull. soc. chim. [2] VI, 146.
Baeyer	„ 357	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VI, 147.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Baeyer	S. 362	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] V, 383.
Frankland u. Duppa	„ 378	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 139.
Simpson	„ 395	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 67; J. pr. Chem. XCVII, 432.
Schmelz u. Beilstein	„ 397	im Ausz. J. pr. Chem. XCVIII, 317.
Hofmann	„ 413	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 162.
Schönbein	„ 423	„ „ Zeitschr. anal. Chem. V, 102.
Cannizzaro	„ 430	J. pr. Chem. XCVIII, 504.
Preyer	„ 455	im Ausz. J. pr. Chem. XCVIII, 228.
Cahours	„ 476	J. pr. Chem. XCVIII, 199.
Carius	„ 533	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VI, 61.
Knop	„ 582	„ „ Bull. soc. chim. [2] VI, 148.
Frémy	„ 585	Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XV, 540.
Cramer	„ 653	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] VI, 167.
Renault	„ 686	Zeitschr. anal. Chem. V, 92.
Knop	„ 804	Chem. Centr. 1866, 782.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	„	Anwendung.	Schmelzp.	„	Schmelzpunkt.
Atomw.	„	Atomwärme.	Siedep.	„	Siedepunkt.
Best.	„	Bestimmung.	Spannkr.	„	Spannkraft.
Bild.	„	Bildung.	sp. G.	„	specifisches Gewicht.
Const.	„	Constitution.	sp. W.	„	specifische Wärme.
Darst.	„	Darstellung.	Umwandl.	„	Umwandlung.
Einw.	„	Einwirkung.	Verb.	„	Verbindung.
Erk.	„	Erkennung.	Verh.	„	Verhalten.
Krystallf.	„	Krystallform.	Vork.	„	Vorkommen.
lat. Dampfw.	„	latente Dampfwärme.	Zers.	„	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	„	latente Schmelzwärme.	Zus.	„	Zusammensetzung.
Lösl.	„	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Berichtigungen.

Jahresbericht für 1864 :

Seite 711, *Zeile* 17 von oben *lies* phosphors. *statt* salpeters.
„ 796, „ 11 von unten *lies* gefüllt *statt* gefällt.

Jahresbericht für 1865 :

Seite 149, *Zeile* 13 und 14 von oben *lies* $\left.\begin{matrix}K\\SeO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix}$ *statt* $\left.\begin{matrix}K\\SeO_2\end{matrix}\right\}Se$.
„ 208, „ 3 und 2 von unten *lies* (2) Compt. rend. LXI, 852 *statt* (2) Compt. rend. LIX, 852.
„ 267, „ 7 von oben *lies* III. $2[Fe_4S(NO_2)_3, CS_2 + 3\,HO]$ *statt* III. $Fe_4S(NO_2)_3, CS_2 + 3\,HO$.
„ 302, „ 16 von oben *lies* $= C_2H_5Na\Theta + C_6H_9Na\Theta_2 + H_2$ *statt* $= C_2H_5Na\Theta_2 + C_6H_9Na\Theta_2$.
„ 306, „ 18 von oben *lies* $+ 2KH\Theta$ *statt* $+ KH\Theta$.
„ 356, „ 13 von unten *lies* $+ 2\,C_7H_8\Theta$ *statt* $+ C_7H_8\Theta$.
„ 359, „ 14 von oben *lies* $\left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta(H\Theta)\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N +$ *statt* $\left.\begin{matrix}CH_2\Theta(H\Theta)\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$
„ 381, „ 12 von oben *lies* $2\left.\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right\}$ *statt* $2\left.\begin{matrix}C_2H_3\\J\end{matrix}\right\}$.
„ 422, „ 12 von oben *lies* $C_{20}H_{19}N_3 + 2\,N_2\Theta_3 = C_{20}H_{19}N_2\Theta_6 + 5\,N$ *statt* $C_{20}H_{19}N_3 + 2\,N_2\Theta_3 + C_{20}H_{19}N_2\Theta_6 + 5\,N$.
„ 479, „ 16 von oben *lies* $= (C_2H_4)_2S_2 + 4\,C_2H_5Br$ *statt* $= 2\,C_2H_4)_2S_2 + 4\,C_2H_5Br$.
„ 493, „ 16 von oben ist der zweiten Hälfte der Gleichung KBr zuzusetzen.
„ 501, „ 3 und 2 von unten *lies* $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ *statt* $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(C_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$.
„ 905, „ 15 von oben *lies* Schmid *statt* Schmidt.
„ 905, „ 4 von unten *lies* Pogg. Ann. CXXVI *statt* CXXIV.
